

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-286340

(43)Date of publication of application : 01.11.1996

(51)Int.Cl.

G03C 7/413

G03C 1/42

G03C 1/498

G03C 7/00

G03C 7/00

G03C 7/392

G03C 7/407

G03C 8/40

(21)Application number : 07-334211

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1995

(72)Inventor : TAKEUCHI KIYOSHI  
NAKAMURA TAKEMARE  
TAGUCHI TOSHIKI  
NAKAMURA KOICHI  
MAKUTA TOSHIYUKI

(30)Priority

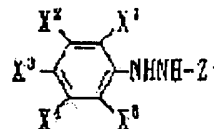
Priority number : 07 49287 Priority date : 15.02.1995 Priority country : JP

## (54) COLOR DEVELOPING AGENT, SILVER HALIDE PHOTSENSITIVE MATERIAL AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a new color developing agent capable of building it in and silver halide photosensitive material capable of simply, quickly forming a image.

CONSTITUTION: A color developing agent represented by formulas I, II is contained in hydrophilic colloid arranged on a supporting body. In the formula, Z1 represents an acyl group, a carbamoyl group, an alkoxy carbonyl group, an aryloxy carbonyl group, Z2 represents a carbamoyl group, an alkoxy carbonyl group, aryloxy carbonyl group, X1, X2, X3, X4, X5 represent a hydrogen atom or a substituting group. The sum of Hammett's substituting group constant  $\sigma_p$  value of X1, X3, X5 and Hammett's substituting group constant  $\sigma_m$  value of X2, X4 is 0.80 or more but 3.80 or less. R3 represents a heterocyclic group.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

1/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010876089     \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1996-373040/199638

**Colour developing agent for light sensitive material - comprising and provided in hydrophilic colloid layer**

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF )  
Inventor: MAKUTA T; NAKAMURA K; TAGUCHI T; TAKEUCHI K  
Number of Countries: 007    Number of Patents: 004  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 727708	A1	19960821	EP 96102187	A	19960214	199638    B
JP 8286340	A	19961101	JP 95334211	A	19951130	199703
US 5780210	A	19980714	US 96601683	A	19960215	199835
JP 3418043	B2	20030616	JP 95334211	A	19951130	200340

Priority Applications (No Type Date): JP 95334211 A 19951130; JP 9549287 A 19950215

**Patent Details:**

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 727708	A1	E	119	G03C-007/413	
Designated States (Regional): BE DE FR GB NL					
JP 8286340	A		95	G03C-007/413	
US 5780210	A			G03C-001/43	
JP 3418043	B2		96	G03C-007/413	Previous Publ. patent JP 8286340

**Abstract (Basic): EP 727708 A**

Colour developing agent is of formula (I) or R3.NHNH-Z2 (II). Z1 = acyl, carbamoyl, alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl; Z2 = carbamoyl, alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl; X1-X5 = H or substit. provided that sum of Hammett substit. constant Gp. values of X1, X3 and X5 and of X2 and X4 is 0.80-3.80; and R3 = heterocyclic gp.. Also claimed is a

AgX

photographic light sensitive material comprising the developer above in at least one hydrophilic colloid layer on a base. Further claimed is image forming process using the material above.

ADVANTAGE - Rapid and simple image formation can be obtd. with good colour formation.

Dwg.0/0

Derwent Class: E13; E14; G06; P83

International Patent Class (Main): G03C-001/43; G03C-007/413

International Patent Class (Additional): C07C-281/06; G03C-001/42;  
G03C-001/498; G03C-005/30; G03C-007/00; G03C-007/392; G03C-007/407;  
G03C-008/40

(51) Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 7/413			G 0 3 C 7/413	
1/42			1/42	
1/498	5 0 2		1/498	5 0 2
7/00	5 1 0		7/00	5 1 0
	5 2 0			5 2 0
審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 95 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平7-334211	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成7年(1995)11月30日	(72) 発明者	竹内 潔 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-49287	(72) 発明者	中村 剛希 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)2月15日	(72) 発明者	田口 敏樹 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 発色現像主薬、ハロゲン化銀写真感光材料および画像形成方法

(57) 【要約】

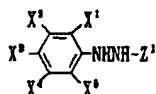
【目的】新規な内蔵可能な発色現像主薬を提供する。これによって、簡易迅速な画像形成が可能なハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【構成】支持体上に設けられた親水性コロイド中に下記一般式 (I)、(II) で表される発色現像主薬を含有する感光材料。

一般式 (I)、(II)

【化1】

一般式 (I)



一般式 (II)



式中、Z<sup>1</sup> はアシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル、アリーールオキシカルボニル基を表し、Z<sup>2</sup> は、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーールオキシカルボニル基を表し、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>、X<sup>5</sup> は水素原子または置換基を表す。但し、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup> のハメットの置換基定数σ<sub>p</sub>値とX<sup>2</sup>、X<sup>4</sup>

のハメットの置換基定数σ<sub>m</sub>値の和は0.80以上3.80以下である。R<sup>1</sup> はヘテロ環基を表す。

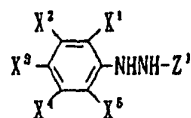
1

2

【特許請求の範囲】

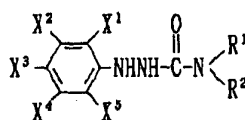
【請求項1】 一般式 (I) または (II) で表される \*

一般式 (I)



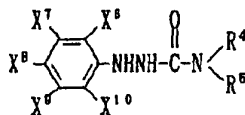
式中、Z<sup>1</sup> はアシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、またはアリールオキシカルボニル基を表し、Z<sup>2</sup> はカルバモイル基、アルコキシカルボニル基、またはアリールオキシカルボニル基を表し、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>、X<sup>5</sup> は水素原子または置換基を表す。但し、X<sup>1</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>5</sup> のハメットの置換基定数σ<sub>p</sub>値とX<sup>2</sup>、X<sup>4</sup> のハメットの置換基定数σ<sub>m</sub>値の和は※

一般式 (III)



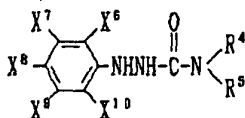
式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は水素原子または置換基を表し、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>、X<sup>5</sup> は水素原子または置換基を表す。但し、X<sup>1</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>5</sup> のハメットの置換基定数σ<sub>p</sub>値とX<sup>2</sup>、X<sup>4</sup> のハメットの置換基定数σ<sub>m</sub>値の和は0.80以上、3.80以下である。R<sup>3</sup> はヘテロ★

一般式 (V)



式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> は水素原子または置換基を表し、X<sup>6</sup>、X<sup>7</sup>、X<sup>8</sup>、X<sup>9</sup>、X<sup>10</sup> は水素原子、シアノ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、トリフルオロメチル基、ハロゲン原子、アシルオキシ基、アシルチオ基またはヘテロ環基を表す。但し、X<sup>6</sup>、X<sup>8</sup>、X<sup>10</sup> のハメットの置換基定数σ<sub>p</sub>値とX<sup>7</sup>、X<sup>9</sup> のハメットの置換基定数σ<sub>m</sub>値の和は1.20以上、3.80以下である。Q<sup>1</sup> はCとともに含窒素の5~8員環のヘテロ環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

一般式 (V)



式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> は水素原子または置換基を表し、X<sup>6</sup>、X<sup>7</sup>、X<sup>8</sup>、X<sup>9</sup>、X<sup>10</sup> は水素原子、シアノ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキ

\* ことを特徴とする発色現象主薬。

【化1】

一般式 (II)

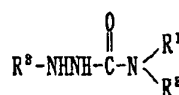


※0.80以上、3.80以下である。R<sup>3</sup> はヘテロ環基を表す。

【請求項2】 一般式 (I) および (II) がそれぞれ一般式 (III) および (IV) で表されることを特徴とする請求項1に記載の発色現象主薬。

【化2】

一般式 (IV)

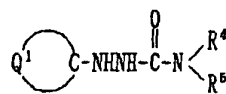


★環基を表す。

【請求項3】 一般式 (I)、(II) がそれぞれ一般式 (V)、(VI) で表されることを特徴とする請求項1に記載の発色現象主薬。

【化3】

一般式 (VI)

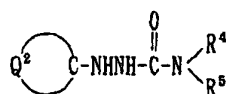


☆m値の和は1.20以上、3.80以下である。Q<sup>1</sup> はCとともに含窒素の5~8員環のヘテロ環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

【請求項4】 一般式 (I)、(II) がそれぞれ一般式 (V)、(VII) で表されることを特徴とする請求項1に記載の発色現象主薬。

【化4】

一般式 (VII)



シカルボニル基、アシル基、トリフルオロメチル基、ハロゲン原子、アシルオキシ基、アシルチオ基またはヘテロ環基を表す。但し、X<sup>6</sup>、X<sup>8</sup>、X<sup>10</sup> のハメットの置換基定数σ<sub>p</sub>値とX<sup>7</sup>、X<sup>9</sup> のハメットの置換基定数σ<sub>m</sub>値の和は1.20以上、3.80以下である。

m値の和は1.50以上、3.80以下である。Q'はCとともにベンゼン環あるいはヘテロ環の縮環した含窒素の5~8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

【請求項5】 像露光されたハロゲン化銀写真感光材料を、一般式(I)または(II)で表わされる発色現像主葉の存在下に現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項6】 支持体上に設けられた少なくとも1層の親水性コロイド層中に一般式(I)または(II)で表わされる化合物を含有したことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項7】 請求項6に記載のハロゲン化銀写真感光材料を65°C以上、180°C以下で加熱処理することにより現像を行うことを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】 請求項6に記載のハロゲン化銀写真感光材料を溶液中で現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項9】 請求項1に記載の一般式(I)または(II)で表わされる発色現像主葉を含有する処理液にてハロゲン化銀感光材料を現像することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な発色現像主葉を使用するハロゲン化銀写真感光材料および新規な画像形成法に関するものであり、特に現像時の発色性が良好であるハロゲン化銀写真感光材料および画像形成法に関する。

【0002】

【従来の技術】カラー写真感光材料においては、該材料に露光を与えた後、発色現像することにより、酸化された発色現像主葉とカブラーとが反応し、画像が形成される。この方式においては減色法による色再現法が用いられ、青、緑および赤を再現するためにはそれぞれ補色の関係にあるイエロー、マゼンタおよびシアンの色画像が形成される。

【0003】発色現像は、露光されたカラー写真感光材料を発色現像主葉を溶解したアルカリ水溶液(現像液)中に浸漬することで達成される。しかし、アルカリ水溶液とした発色現像主葉は不安定で経時劣化を起こしやすく、安定した現像性能を維持するには現像液を頻繁に補充する必要があるという問題がある。また、現像主葉を含んだ使用済みの現像液は廃棄処理が必要であり、上述の頻繁な補充とあわせて、大量に排出される使用済みの現像液の処理は大きな問題となっている。このように、現像液の低補充、低排出の達成が強く求められている。

【0004】現像液の低補充、低排出を解決する有効な手段の一つとしては、芳香族第一級アミン現像主葉またはその前駆体を親水性コロイド層中に内蔵する方法があ

り、内蔵可能な現像主葉としては、例えば、米国特許第803,783号、同3,342,597号、同3,719,492号、同4,060,418号、英国特許第1,069,061号、西独特許1,159,758号、特公昭58-14,671号、同58-14,672号、特開昭57-76,543号、同59-81,643号等に記載の化合物が挙げられる。しかし、これらの芳香族第一級アミン現像主葉またはその前駆体を内蔵したカラー写真感光材料は発色現像時に十分な発色が得られないという欠点を有している。今一つ有効な手段はスルホニルヒドラジン型現像主葉を親水性コロイド中に内蔵する方法であり、内蔵可能な現像主葉としては、例えば、欧州特許第545,491A1号、同第565,165A1号等に記載の化合物が挙げられる。しかし、ここで挙げられている現像主葉でも、まだ発色現像時に十分な発色が得られず、また、このスルホニルヒドラジン型現像主葉は2当量カブラーを使用した場合にはほとんど発色しないという問題があった。2当量カブラーは4当量カブラーに比べて、カブラー由来のステインを低減できる、カブラーの活性調節が容易であるなどの長所がある。従って、内蔵しても現像時に十分な発色が得られ、かつ、2当量カブラーを使用しても発色性の良好な画像が得られる現像主葉が強く望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は新規な発色現像主葉を使用することにより、現像時に十分な発色が得られ、かつ、2当量カブラーを使用しても発色性の良好な画像が得られるハロゲン化銀写真感光材料および画像形成方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記の構成により達成できた。

(1) 一般式(I)または(II)で表わされることを特徴とする発色現像主葉。

(2) 像露光されたハロゲン化銀写真感光材料を、一般式(I)で表わされる発色現像主葉の存在下(例えば主葉は、感光材料中に含有していてもよい、処理液中に含有していてもよい)、現像することを特徴とする画像形成方法。

(3) 支持体上に設けられた少なくとも1層の親水性コロイド層中に下記一般式(I)または(II)で表わされる化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。好ましくは、カブラーを含有している。

(4) (1)の感光材料を65~180°Cで加熱処理することによって現像を行うことを特徴とする画像形成方法。

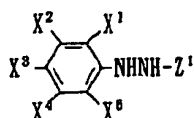
(5) (1)の感光材料を溶液中で現像することを特徴とする画像形成方法。

(6) 感光材料を露光後、一般式(I)または(II)で表わされる発色現像主葉を含有した処理液で処理することを特徴とする画像形成方法。

一般式(1)

【0007】

【化5】



【0008】一般式(11)

【0009】

【化6】



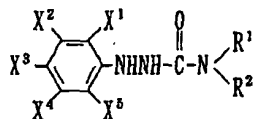
【0010】式中、 $Z^1$  はアシル基、カルバモイル基、アルコシカルボニル基、またはアリールオキシカルボニル基を表し、 $Z^2$  はカルバモイル基、アルコシカルボニル基、またはアリールオキシカルボニル基を表し、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$  は同一でも異なってもよく各々水素原子または置換基を表す。但し、 $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$  のハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値と  $X^2$ 、 $X^4$  のハメットの置換基定数  $\sigma_m$  値の和は0.80以上、3.80以下である。 $R^3$  はヘテロ環基を表す。

【0011】一般式(1)、(11)で表される化合物、発色現像主薬は、好ましくはそれぞれ一般式(11)または(1V)で表される。

一般式(111)

【0012】

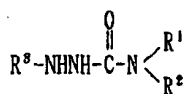
【化7】



【0013】一般式(1V)

【0014】

【化8】



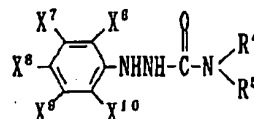
【0015】式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は水素原子または置換基を表し、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$  は同一でも異なってもよく各々水素原子または置換基を表す。但し、 $X^1$ 、 $X^3$ 、 $X^5$  のハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値と  $X^2$ 、 $X^4$  のハメットの置換基定数  $\sigma_m$  値の和は0.80以上、3.80以下である。 $R^3$  はヘテロ環基を表す。

【0016】一般式(111)で表される発色現像主薬は、さらに好ましくは一般式(V)で表され、一般式(1V)で表される発色現像主薬は、さらに好ましくは一般式(VI)または(VII)で表される。

一般式(V)

【0017】

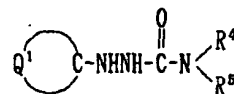
【化9】



【0018】一般式(VI)

【0019】

【化10】

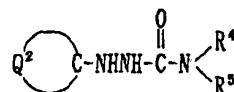


10

【0020】一般式(VII)

【0021】

【化11】



【0022】式中、 $R^4$ 、 $R^5$  は水素原子または置換基を表し、 $X^6$ 、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$  は同一でも異なってもよく各々水素原子、シアノ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、トリフルオロメチル基、ハロゲン原子、アシルオキシ基、アシルチオ基またはヘテロ環基を表す。但し、 $X^6$ 、 $X^8$ 、 $X^{10}$  のハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値と  $X^7$ 、 $X^9$  のハメットの置換基定数  $\sigma_m$  値の和は1.20以上、3.80以下であり、さらに好ましくは1.50以上、3.80以下である。 $Q^1$  はCとともに含窒素の5～8員環のヘテロ環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $Q^2$  はCとともにベンゼン環あるいはヘテロ環の縮環した含窒素の5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。好ましい態様を下記に示す。

(1) 本発明にかかわる感光材料を処理液で処理する場合には、処理液中に本発明の発色現像主薬を含有しない態様。

【0023】以下に本発明に使用する一般式(1)～(VII)で表される化合物について詳しく述べる。

【0024】一般式(1)および一般式(11)において  $Z^1$  はアシル基、カルバモイル基、アルコシカルボニル基、またはアリールオキシカルボニル基を表し、 $Z^2$  はカルバモイル基、アルコシカルボニル基または、アリールオキシカルボニル基を表す。このアシル基としては、炭素数1～50のアシル基が好ましく、より好ましくは炭素数は2～40である。具体的な例としては、アセチル基、2-メチルプロパノイル基、シクロヘキシルカルボニル基、n-オクタノイル基、2-ヘキシルデカノイル基、ドデカノイル基、クロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基、4-ドデシルオキシベンゾイル基、2-ヒドロキシメチルベンゾイル基、3-(N-ヒドロキシ-N-メチルアミノカルボニル)プロパノイル基が挙げられる。

50

【0025】 $Z^1$ 、 $Z^2$  がカルバモイル基である場合に  
関しては一般式(III)～(VII)で詳述する。アル  
コキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基と  
しては炭素数2～50のアルコキシカルボニル基、アリ  
ールオキシカルボニル基が好ましく、より好ましくは炭  
素数は2～40である。具体的な例としては、メトキシ  
カルボニル基、エトキシカルボニル基、イソブチルオキ  
シカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、  
ドデシルオキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニ  
ル基、フェノキシカルボニル基、4-オクチルオキシフ  
ェノキシカルボニル基、2-ヒドロキシメチルフェノキ  
シカルボニル基、2-ドデシルオキシフェノキシカルボ  
ニル基などが挙げられる。

【0026】 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$  は水素原子  
または置換基を表す。ここで置換基の例としては、炭素  
数1～50の直鎖または分岐、鎖状または環状のアルキ  
ル基(例えば、トリフルオロメチル、メチル、エチル、  
プロピル、ヘプタフルオロプロピル、イソプロピル、ブ  
チル、*t*-ブチル、*t*-ペンチル、シクロペンチル、シ  
クロヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシ  
ル等)、炭素数2～50の直鎖または分岐、鎖状または  
環状のアルケニル基(例えばビニル、1-メチルビニ  
ル、シクロヘキセン-1-イル等)、総炭素数2～50  
のアルキニル基(例えば、エチニル、1-プロピニル  
等)、炭素数6～50のアリール基(例えば、フェニ  
ル、ナフチル、アントリル等)、炭素数1～50のアシ  
ルオキシ基(例えば、

【0027】アセトキシ、テトラデカノイルオキシ、ベン  
ゾイルオキシ等)、炭素数1～50のカルバモイルオ  
キシ基(例えば、N、N-ジメチルカルバモイルオキシ  
等)、炭素数1～50のカルボンアミド基(例えば、ホル  
ムアミド、N-メチルアセトアミド、アセトアミド、  
N-メチルホルムアミド、ベンツアミド等)、炭素数1  
～50のスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンア  
ミド、ドデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンア  
ミド、p-トルエンスルホンアミド等)、炭素数1～50  
のカルバモイル基(例えば、N-メチルカルバモイル、  
N、N-ジエチルカルバモイル、N-メシルカルバモイ  
ル等)、炭素数0～50のスルファモイル基(例えば、  
N-ブチルスルファモイル、N、N-ジエチルスルファ  
モイル、N-メチル-N-(4-メトキシフェニル)ス  
ルファモイル等)、炭素数1～50のアルコキシ基(例  
えば、メトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、オクチ  
ルオキシ、*t*-オクチルオキシ、ドデシルオキシ、2-  
(2, 4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)エトキシ  
等)、炭素数6～50のアリールオキシ基(例えば、フ  
ェノキシ、4-メトキシフェノキシ、ナフトキシ等)、  
炭素数7～50のアリールオキシカルボニル基(例え  
ば、フェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル  
等)、

【0028】炭素数2～50のアルコキシカルボニル基  
(例えば、メトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボ  
ニル等)、炭素数1～50のN-アシルスルファモイル基  
(例えば、N-テトラデカノイルスルファモイル、N-  
ベンゾイルスルファモイル等)、炭素数1～50のアル  
キルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクチ  
ルスルホニル、2-メトキシエチルスルホニル、2-ヘ  
キシルデシルスルホニル等)、炭素数6～50のアリ  
ールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル、p-ト  
ルエンスルホニル、4-フェニルスルホニルフェニルス  
ルホニル等)、炭素数2～50のアルコキシカルボニル  
アミノ基(例えば、エトキシカルボニルアミノ等)、炭  
素数7～50のアリールオキシカルボニルアミノ基(例  
えば、フェノキシカルボニルアミノ、ナフトキシカルボ  
ニルアミノ等)、炭素数0～50のアミノ基(例えばアル  
ミノ、メチルアミノ、ジエチルアミノ、ジイソプロピ  
ルアミノ、アニリノ、モルホリノ等)、シアノ基、ニトロ  
基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基、メルカ  
プト基、炭素数1～50のアルキルスルフィニル基(例  
えば、メタンスルフィニル、オクタンスルフィニル  
等)、炭素数6～50のアリールスルフィニル基(例え  
ば、ベンゼンスルフィニル、4-クロロフェニルスル  
フィニル、p-トルエンスルフィニル等)、炭素数1～5  
0のアルキルチオ基(例えば、

【0029】メチルチオ、オクチルチオ、シクロヘキシ  
ルチオ等)、炭素数6～50のアリールチオ基(例え  
ば、フェニルチオ、ナフチルチオ等)、炭素数1～50  
のウレイド基(例えば、3-メチルウレイド、3, 3-  
ジメチルウレイド、1, 3-ジフェニルウレイド等)、  
炭素数2～50のヘテロ環基(ヘテロ原子としては例え  
ば、窒素、酸素およびイオウ等を少なくとも1個以上、  
好ましくは1個から9個含み、3ないし12員環の単  
環、縮合環で、例えば、2-フリル、2-ピラニル、2-  
ビリジル、2-チエニル、2-イミダゾリル、モルホ  
リノ、2-キノリル、2-ベンツイミダゾリル、2-ベン  
ゾチアゾリル、2-ベンゾオキサゾリル等)、炭素数  
1～50のアシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、  
トリフルオロアセチル等)、炭素数0～50のスルファ  
モイルアミノ基(例えば、N-ブチルスルファモイルア  
ミノ、N-フェニルスルファモイルアミノ等)、炭素数  
3～50のシリル基(例えば、トリメチルシリル、ジメ  
チル-*t*-ブチルシリル、トリフェニルシリル等)、ハ  
ロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子  
等)が挙げられる。上記の置換基はさらに置換基を有し  
ていてもよく、その置換基の例としてはここで挙げた置  
換基が挙げられる。また $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$   
は互いに結合して縮合環を形成しても良い。 $X^1$ 、  
 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ の好ましい例は、水素原子、シ  
アノ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルファモイ  
ル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリ



ールオキシカルボニル基、アシル基、トリフルオロメチル基、ハロゲン原子、アシルオキシ基、アシルチオ基またはヘテロ環基であり、 $X^1 \sim X^5$  のうちにこれらの基が2~5個含まれることが好ましく、これらの基が3~5個含まれることがさらに好ましい。ここでヘテロ環の好ましい例としては、窒素を含む5~8員環のヘテロ環が挙げられ、例えば、ビリジン、ビリミジン、ビリダジン、ピラジン、1, 2, 4-トリアジン、1, 3, 5-トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、イソチアゾール基、オキサゾール、イソオキサゾール、1, 2, 4-チアジアゾールなどが挙げられる。

【0030】置換基の炭素数に関しては50以下が好ましいが、より好ましくは42以下であり、最も好ましくは34以下である。また、1以上が好ましい。

【0031】一般式(I)、(III)における $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ に関しては、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ のハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値と $X^4$ 、 $X^5$ のハメットの置換基定数 $\sigma_m$ 値の和は0.80以上、3.80以下である。また、一般式(V)における $X^6$ 、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ は水素原子、シアノ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、トリフルオロメチル基、ハロゲン原子、アシルオキシ基、アシルチオ基またはヘテロ環基を表し、これらはさらに置換基を有していても良く、互いに結合して縮合環を形成しても良い。これらの具体例については $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ で述べたものと同様である。但し一般式(V)においては、 $X^6$ 、 $X^8$ 、 $X^{10}$ のハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値と $X^7$ 、 $X^9$ のハメットの置換基定数 $\sigma_m$ 値の和は1.20以上、3.80以下であり、より好ましくは1.50以上、3.80以下であり、最も好ましくは1.70以上、3.80以下である。ここで、 $\sigma_p$ 値と $\sigma_m$ 値の総和が、0.80に未だないと発色性が十分でないなどの問題があり、また逆に3.80をこえると、化合物自体の合成・入手が困難となる。

【0032】なお、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 、 $\sigma_m$ については、例えば稲本直樹著「ハメット則—構造と反応性—」(丸善)、「新実験化学講座14・有機化合物の合成と反応V」2605頁(日本化学会編、丸善)、仲矢忠雄著「理論有機化学解説」217頁(東京化学同人)、ケミカル・レビュー(91巻)、165~195頁(1991年)等の成書に詳しく解説されている。

【0033】一般式(III)、(IV)における $R^1$ 、 $R^2$ 、(V)、(VI)、(VII)における $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子または置換基を表し、置換基の具体例としては $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ について述べたものと同じ意味を表すが、好ましくは水素原子または炭素数1~50の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6~50の置換もしくは無置換のアリール基、炭素

数1~50の置換もしくは無置換のヘテロ環基であり、さらに好ましくは $R^1$ 、 $R^2$ の少なくとも一方および $R^4$ 、 $R^5$ の少なくとも一方は水素原子である。上記の基に置換される置換基としては、 $X^1 \sim X^5$ で示される基を挙げることができる。

【0034】一般式(III)、(IV)において $R^1$ はヘテロ環基を表す。ここで好ましいヘテロ環基は炭素数1~50のヘテロ環基であり、ヘテロ原子としては例えば、窒素、酸素およびイオウ原子等を一個以上9個以下を含み、飽和または不飽和の3ないし12員環(好ましくは3~8員環)の単環または縮合環であり、ヘテロ環の具体例としてはフラン、ピラン、ビリジン、チオフェン、イミダゾール、キノリン、ベンツイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンツオキサゾール、ビリミジン、ピラジン、1, 2, 4-チアジアゾール、ピロール、オキサゾール、チアゾール、キナゾリン、イソチアゾール、ビリダジン、インドール、ピラゾール、トリアゾール、キノキサリンなどが挙げられる。ヘテロ環の好ましい例としては、窒素(好ましくは1~4個の窒素)を含む5~8員環のヘテロ環が挙げられ、例えば、ビリジン、ビリミジン、ビリダジン、ピラジン、1, 2, 4-トリアジン、1, 3, 5-トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、1, 2, 4-チアジアゾールなどが挙げられる。ヘテロ環のさらに好ましい例としては、ベンゼン環、あるいはヘテロ環の縮合した窒素(好ましくは1~4個の窒素)を含む5~8員環のヘテロ環が挙げられ、例えばキナゾリン、キノキサリン、フタラジン、キノリン、イソキノリン、ベンゾチアゾール、ベンツオキサゾール、ベンツイミダゾール、プテリジン、プリンなどが挙げられる。これらのヘテロ環基は置換基を有していても良く、1個以上9個以下の電子吸引性の基を有しているものが好ましい。ここで電子吸引性の基とはハメットの $\sigma_p$ 値で正の値を有しているものを意味する。一般式(II)、(IV)において、 $R^3$ が4-ビリミジニル基でかつ置換基としてハロゲン置換アルキル基を有する時、 $R^1$ または $R^2$ がアリール基であることはないのが好ましい。一般式(VI)において、 $Q_1$ はCとともに含窒素の5~8員環のヘテロ環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。このヘテロ環は一般式(II)の $R^3$ と同義である。また、好ましい例は、 $R^1$ で述べた好ましい例と同じである。 $Q_2$ がCとともに形成するヘテロ環基が、4-ビリミジニル基で、かつ置換基としてハロゲン置換アルキル基を有する時、 $R^4$ または $R^5$ がアリール基であることはないのが好ましい。一般式(VII)において、 $Q_2$ はCとともにベンゼン環あるいはヘテロ環の縮環した含窒素の5~8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。この縮合ヘテロ環としては、一般式(II)の $R^1$ と同義である。また、好ましい例は、 $R^1$ で述べた、さらに好ましい例と同じである。本発明の主

薬を感光材料に内蔵させる場合には、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $R^1 \sim R^4$ 、 $X^1 \sim X^{10}$ の1個以上7個以下の基にバラスト基を有していることが好ましい。また、処理液中に含有させる場合には、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $R^1 \sim R^4$ 、 $X^1 \sim X^{10}$ の1個以上、7個以下の基に親水基を有していることが好ましい。ここで、親水基としては公知のものを用いることができ、具体的には、 $-OH$ または $-NH-$ を少なくとも1個有する置換基が挙げられ、より具体的には、\*

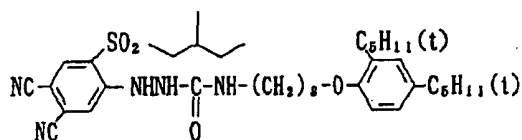
\*ヒドロキシル基、ヒドロキシアシル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシル基、アミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基などを挙げることができる。

【0035】つぎに本発明で用いられる新規な発色現象主薬を具体的に示すが、本発明の範囲はこれら具体例に限定されるものではない。

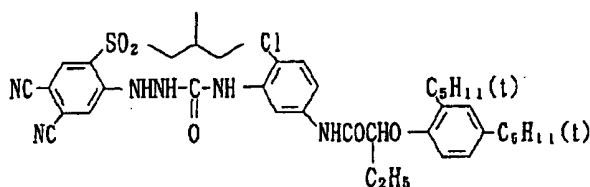
【0036】

【化12】

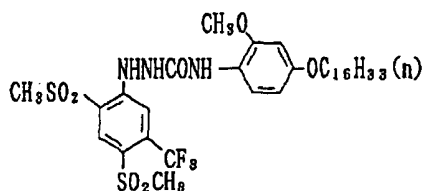
(1)



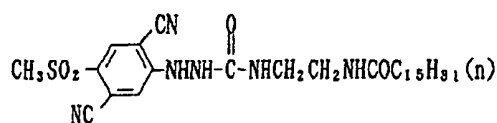
(2)



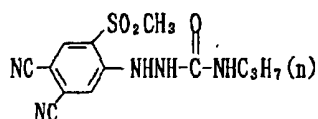
(3)



(4)



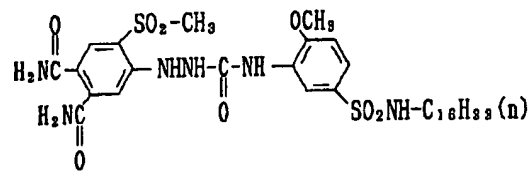
(5)



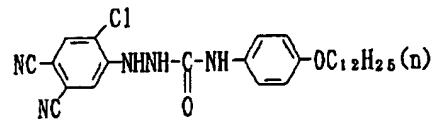
【0037】

【化13】

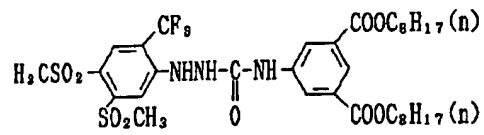
13  
(6)



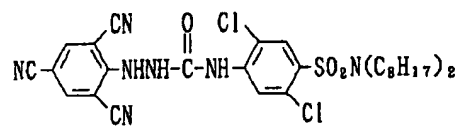
(7)



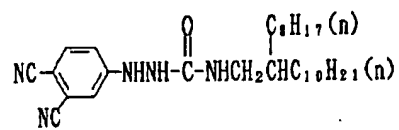
(8)



(9)



(10)

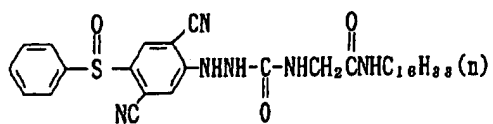


[0038]

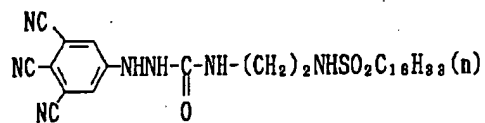
[化14]

15  
(11)

16



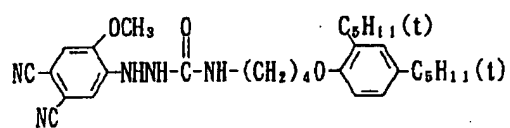
(12)



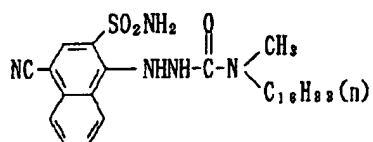
(13)



(14)



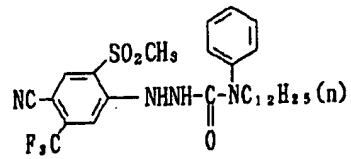
(15)



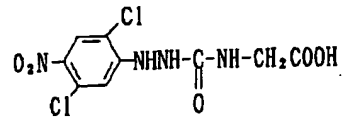
[0039]

[化15]

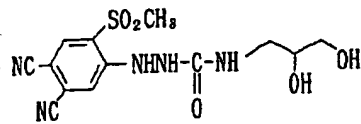
17  
(16)



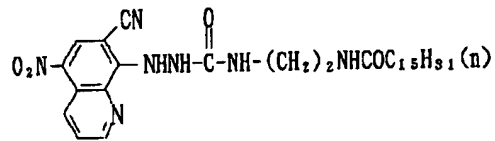
(17)



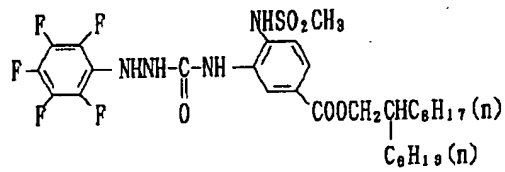
(18)



(19)



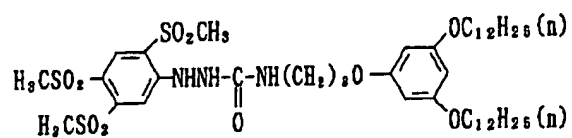
(20)



[0040]

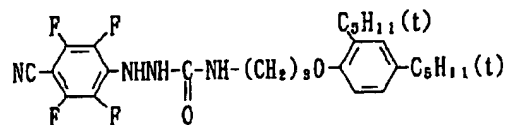
[化16]

19  
(21)

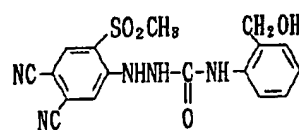


20

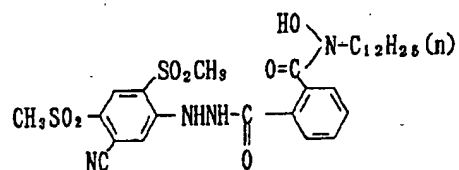
(22)



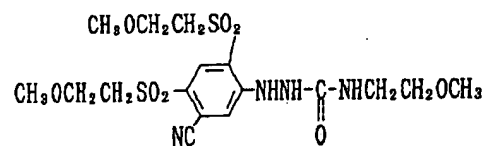
(23)



(24)



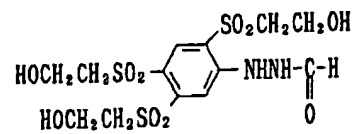
(25)



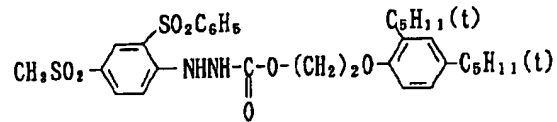
[0041]

[化17]

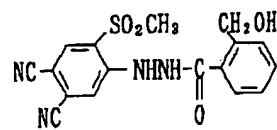
(26)



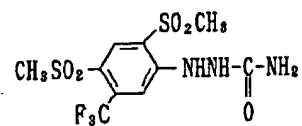
(27)



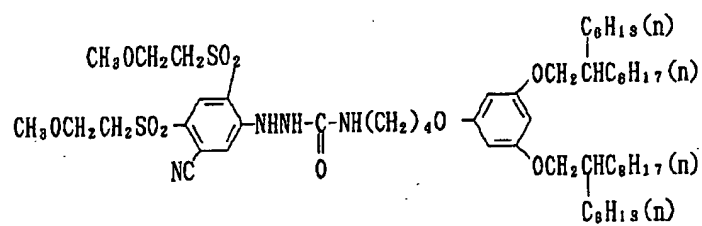
(28)



(29)



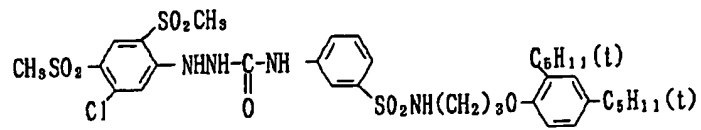
(30)



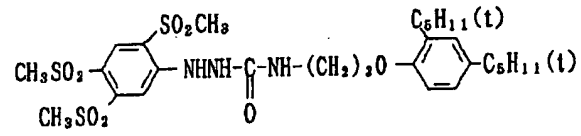
[0042]

[化18]

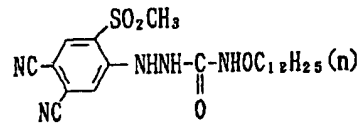
(31)



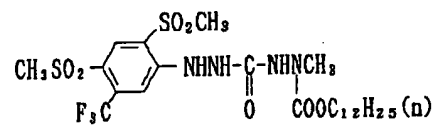
(32)



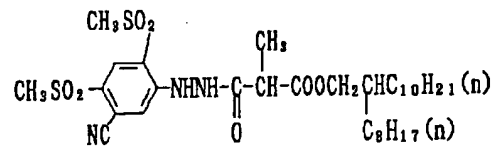
(33)



(34)



(35)

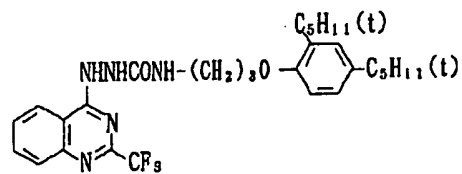


[0043]

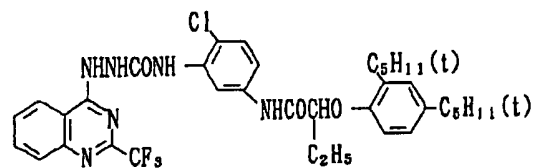
[119]



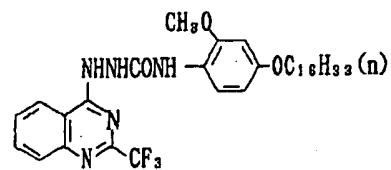
25  
(36)



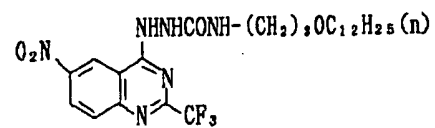
(37)



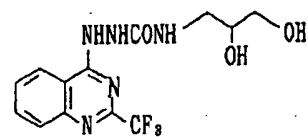
(38)



(39)



(40)

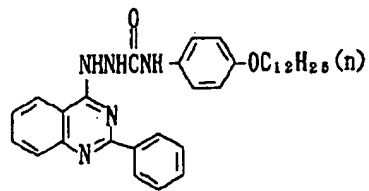


[0044]

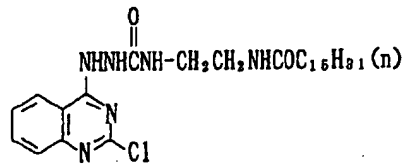
[化20]

27

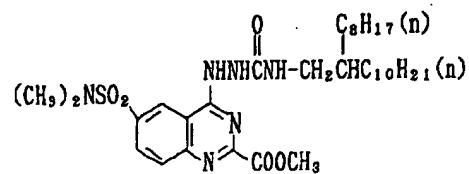
(41)



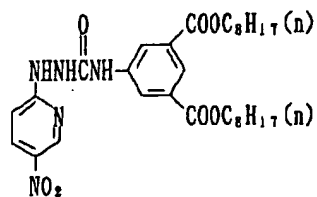
(42)



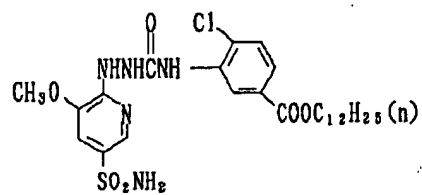
(43)



(44)



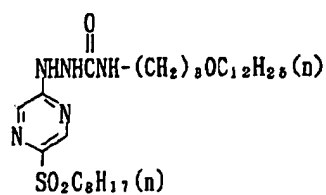
(45)



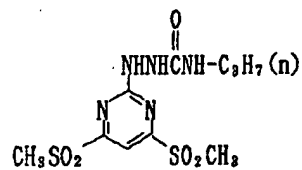
[0045]

[化21]

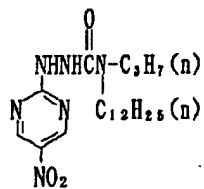
(46)



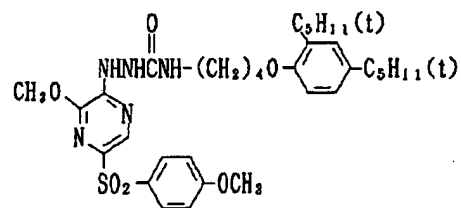
(47)



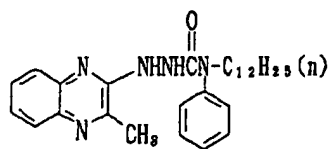
(48)



(49)



(50)



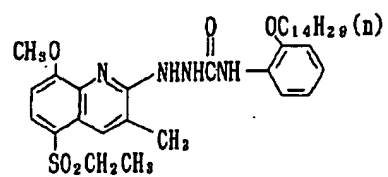
[0046]

[化22]

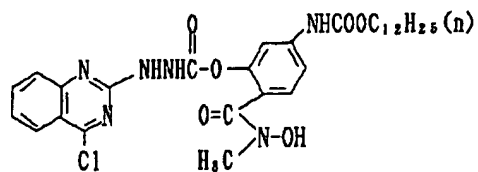
31

32

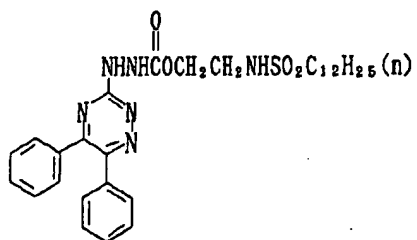
(51)



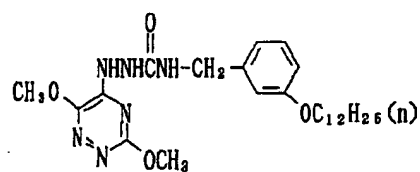
(52)



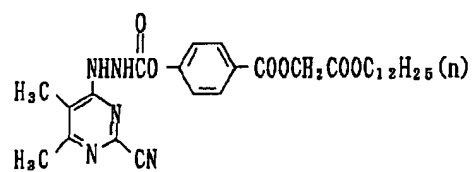
(53)



(54)



(55)



【 0 0 4 7 】

【 化 2 3 】

$$\text{NC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{NHNHCNH} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{-(CH}_2\text{)}_8\text{O} \begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11} \text{ (t)} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \text{ (t)} \end{array}$$
CS(=O)(=O)c1cc(C#N)c(NC(=O)NC(=O)c2ccc(Cl)cc2C(=O)OCCn)sc1N#Cc1cc(NC(=O)Nc2ccc(OCC)cc2)c[nH]1
$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{-}\langle\text{Indole}\rangle\text{-NHNHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOC}_{15}\text{H}_{31}, (n)$$
$$\text{NC} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{NHNHCNH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_{12}\text{H}_{25} \text{ (n)}$$

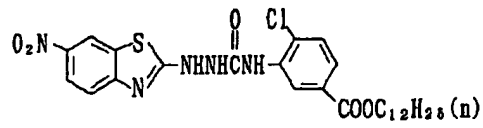
【化24】

35

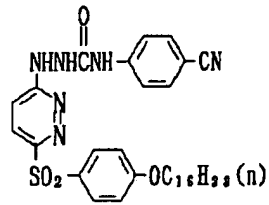
(61)



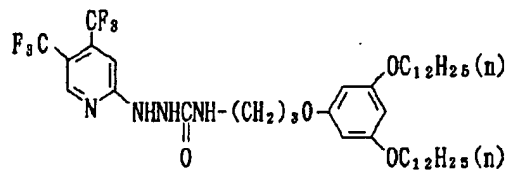
(62)



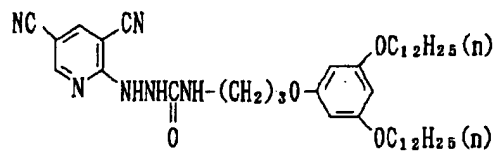
(63)



(64)



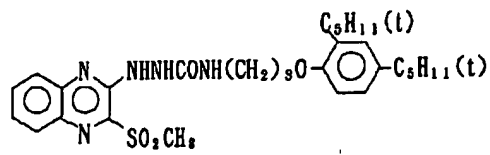
(65)



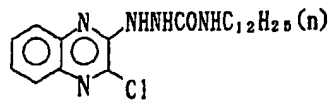
[ 0 0 4 9 ]

[ 化 2 5 ]

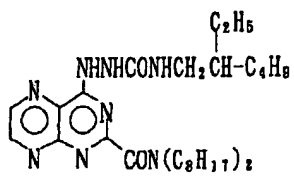
37  
(66)



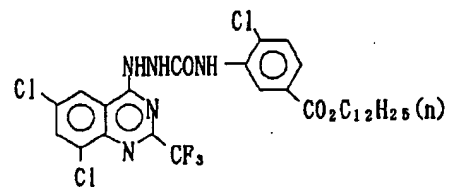
(67)



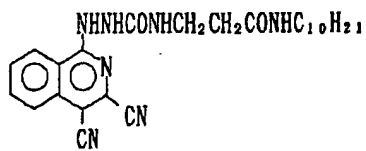
(68)



(69)

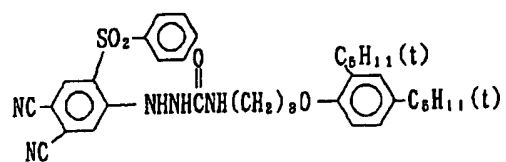


(70)



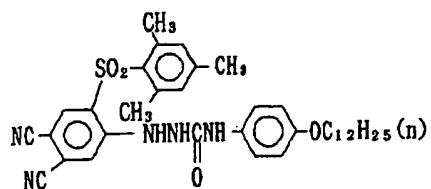
[0050]

[化26]

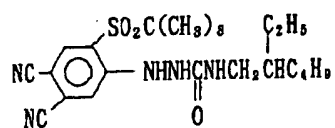
39  
(71)

40

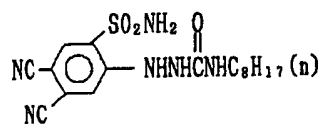
(72)



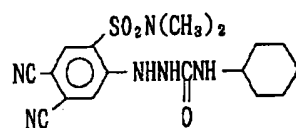
(73)



(74)



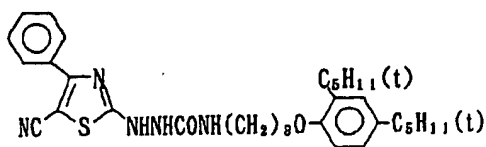
(75)



[0051]

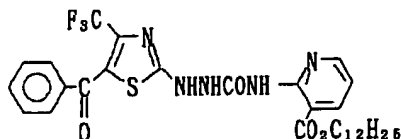
[化27]



41  
(76)

42

(77)



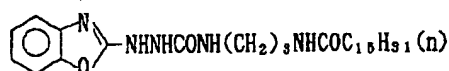
(78)



(79)



(80)

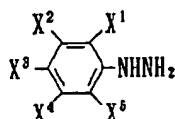


【0052】次に本発明の化合物の一般的な合成法を示す。これらの化合物は、例えば一般式(VIII-1)、(VIII-2)、(VIII-3)、(VIII-4)、(VIII-5)によって表される化合物と、一般式(IX-1)、(IX-2)によって表される化合物または一般式(X-1)、(X-2)、(X-3)によって表される化合物とを反応させる方法によって合成できる。(ただし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、X<sup>1</sup>~X<sup>10</sup>、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>は一般式(I)~(VI)におけるものと同義である。ZはZ<sup>1</sup>またはZ<sup>2</sup>を表す。)

【0053】一般式(VIII-1)

【0054】

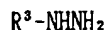
【化28】



【0055】一般式(VIII-2)

【0056】

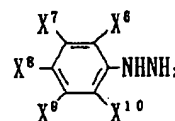
【化29】



【0057】一般式(VIII-3)

【0058】

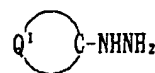
【化30】



【0059】一般式(VIII-4)

【0060】

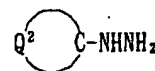
【化31】



【0061】一般式(VIII-5)

【0062】

【化32】



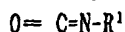
【0063】一般式(IX-1)

【0064】

【化33】

50

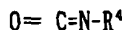
43



【0065】一般式(IX-2)

【0066】

【化34】



【0067】一般式(X-1)

【0068】

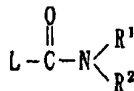
【化35】



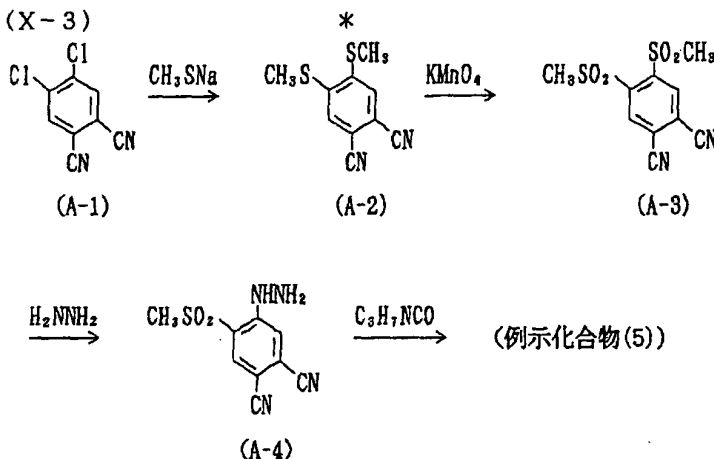
【0069】一般式(X-2)

【0070】

【化36】



【0071】一般式(X-3)



【0077】化合物(A-2)の合成

1, 2-ジクロロ-4, 5-ジシアノベンゼン(A-1) (CAS Registry No.139152-08-2) 53.1gをN, N-ジメチルホルムアミド(DMF) 1.1lに溶解し、メチルメルカプタンナトリウム塩水溶液(15%) 268gを室温にて1時間かけて滴下し、さらに、60℃にて1時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、水に注ぎ、30分攪拌した。生成した白色固体を濾集して、水洗し、乾燥した。収量46.5g 収率78.1%

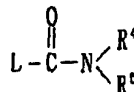
【0078】化合物(A-3)の合成

化合物(A-2) 41.1gを酢酸400mlに懸濁させ、過マンガン酸カリウム89.3gを水400mlに溶解したものを、水冷下、1時間かけて滴下した。室温にて一晩放置後、水2lおよび、酢酸エチル2lを加え、セライト濾過した。濾液を分液し、有機層を水、ハイドロサルファイトナトリウム水溶液、重曹水、食塩水で洗った後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過後、溶媒を留去し、残さに酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒を加えて晶析し、29.4gの化合物(A-3)を白色固体として得た。収率55.0%

44

\*【0072】

【化37】



【0073】ただし、Lはアリールオキシ基、塩素原子など求核剤による求核攻撃により脱離可能な基である。

【0074】本発明で用いられる化合物のうち、代表的な合成例を以下に示す。他の化合物も以下の例と同様にして合成することができる。

【0075】合成例1. 例示化合物(5)の合成  
下記合成経路により合成した。

【0076】

【化38】

30 【0079】化合物(A-4)の合成

化合物(A-3) 29.4gをジメチルスルホキシド(DMSO) 200mlに溶解し、ヒドラジン-水和物 8.7gを水冷下15分かけて滴下し、さらに水冷下で10分攪拌した。反応液を水に注ぎ、生成した黄色固体を濾集して水洗し、乾燥した。収量17.4g、収率70.9%

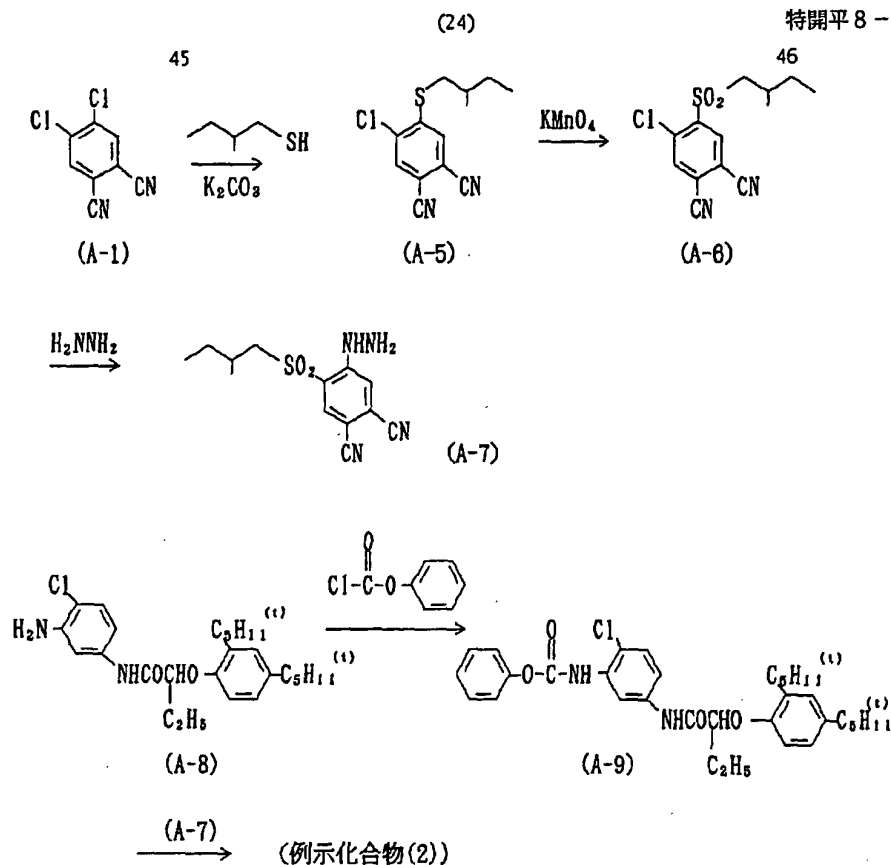
【0080】例示化合物(5)の合成

化合物(A-4) 11.8gをテトラヒドロフラン50mlに溶解し、室温で30分かけてプロピルイソシアナート4.7gを滴下し、さらに1時間攪拌した。反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を塩酸水、食塩水で洗った後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過後、溶媒を留去した。残さを酢酸エチル-ヘキサン混合溶媒(1:10)から晶析し、例示化合物(5)を白色固体として14.5g得た。収率90.2%

【0081】合成例2. 例示化合物(2)の合成  
下記合成経路により合成した。

【0082】

50 【化39】



## 【0083】化合物(A-5)の合成

化合物(A-1) 84.7 gおよび炭酸カリウム89.8 gをDMF 600 mlに懸濁し、2-メチルブチルメルカプタン60.3 mlを室温にて1時間かけて滴下した。さらに、室温にて1時間攪拌した。反応混合物を水に注ぎ、10分間攪拌した。生成した白色固体を濾集して水洗し、乾燥した。収量100.8 g、収率88.5 %

## 【0084】化合物(A-6)の合成

化合物(A-5) 98.0 gを酢酸500 mlおよび水500 mlに懸濁させ、過マンガン酸カリウム88.5 gを水500 mlに溶解したものを室温にて1時間かけて滴下した。さらに室温にて2時間攪拌した。水2 lおよび酢酸エチル2 lを加え、セライト濾過した。濾液を分取し、有機層を水、ヒドロサルファイト水溶液、重曹水、食塩水で洗った後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過後、溶媒を留去し、残さにイソプロピルアルコールを加えて晶析し、53.2 gの化合物(A-6)を白色固体として得た。収率48.4 %

## 【0085】化合物(A-7)の合成

化合物(A-6) 50.5 gをDMSO 100 mlに溶解し、氷冷下、ヒドラジン-水混合物17.0 gを10分間かけて滴下し、さらに室温で30分間攪拌した。反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過後、溶媒を留去し、残さをシリカゲルクロマトグラフィーに

より精製した。溶離液として塩化メチレンを用いた。酢酸エチル-ヘキサン(1:2)で晶析し、化合物(A-7)を黄色固体として31.4 g得た。収率63.2 %

## 【0086】化合物(A-9)の合成

化合物(A-8) (CAS Registry No. 51461-11-1) 44.5 gを酢酸エチル500 mlに溶解し、重曹25 gを溶解した水500 mlを添加した。この溶液に室温にて30分間かけてクロロ炭酸フェニル16.4 gを滴下し、さらに1時間攪拌した。反応混合物を分液し、有機層を食塩水で洗った後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過後、溶媒を留去し、化合物(A-9) 54.0 gを淡黄色油状物として得た。収率95.6 %

## 【0087】例示化合物(2)の合成

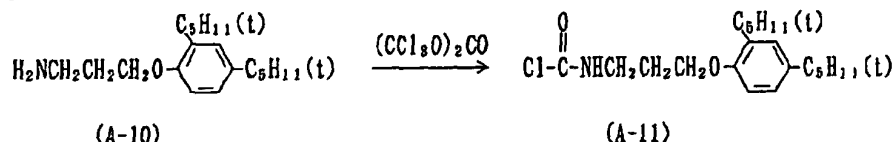
化合物(A-7) 5.8 g、化合物(A-9) 11.3 g、DMAP (N,N-ジメチルアミノピリジン) 0.60 gをアセトニトリル100 mlに溶解し、60°Cにて3時間攪拌した。反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を重曹水、塩酸水、食塩水で洗った後、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過し、溶媒を留去した。残さをシリカゲルクロマトグラフィーで精製し(溶離液: 酢酸エチル/ヘキサン=1/2)、ヘキサンから晶析し、例示化合物(2) 8.0 gを白色固体として得た。収率52.4 %

## 【0088】合成例3. 例示化合物(1)の合成

下記合成経路により合成した。

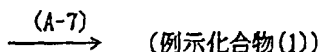
## 【0089】

【化40】



(A-10)

(A-11)



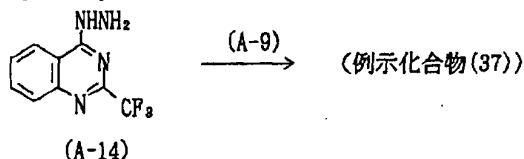
【0090】例示化合物(1)の合成

トリホスゲン4.6gをTHF100mlに溶解し、化合物(A-10)(CAS Registry No.61053-26-7)13.6gを室温にて10分間かけて滴下し、さらにトリエチルアミン18.7mlを室温にて10分間かけて滴下した。30分間反応し、化合物(A-11)の溶液とした。この反応液に化合物(A-7)13.0gを室温で10分間かけて分割添加した。さらに1時間攪拌したのち、水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を重曹水、塩酸水、食塩水で洗った後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過後、溶媒を留去した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、酢酸エチル/ヘキサン=1/10混合液から晶析し、例示化合物(1)を白色固体として得た。収量17.0g、収率61.3%

【0091】合成例4. 例示化合物(37)の合成  
下記合成経路により合成した。

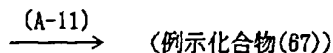
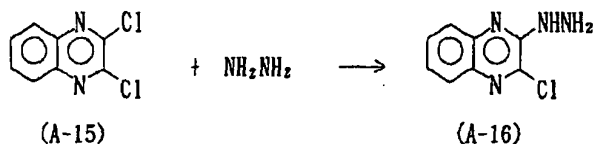
【0092】

【化41】



30

\*



【0097】化合物(A-16)の合成

化合物(A-15)(Aldrich製)20.0gをDMSO200mlに溶解し、ヒドラジン水合物20gをエタノール200mlに溶解した溶液に氷冷下、10分かけて滴下し、さらに室温で30分攪拌した。反応液を水に注ぎ酢酸エチルで抽出し、水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過後、溶媒を減圧で留去し、残渣を酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒から晶析し、化合物(A-16)13.3gを黄色結晶として得た。収率68.0%

例示化合物(67)の合成

化合物(A-10)15.1g、トリホスゲン5.14

\*【0093】化合物(A-14)(欧州特許第545491A1号に記載)6.0gおよび化合物(A-9)14.98g、DMAPO.5gを用いて合成例2と同様に合成し、例示化合物(37)を白色固体として得た。収量12.0g、収率65.3%

【0094】合成例5. 例示化合物(36)の合成

化合物(A-10)5.8gから合成例3と同様にして調製した化合物(A-11)と化合物(A-14)4.3gを用いて合成例3と同様の方法で合成し、例示化合物(36)を白色固体として得た。収量6.7g、収率61.5%

【0095】合成例6. 例示化合物(67)の合成  
下記合成経路により合成した。

【0096】

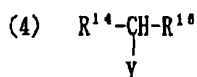
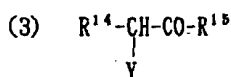
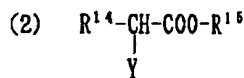
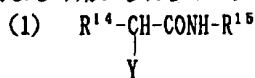
【化42】

40 gから合成例3と同様にして調製した化合物(A-11)と、トリエチルアミン15.0mlおよび化合物(A-16)7.8gを用いて、合成例3と同様の方法で合成し、例示化合物(67)を黄色固体として得た。収量17.1g、収率83.7%。

【0098】本発明の発色現象主薬は酸化カップリング反応によって色素を形成する化合物(カブラー)とともに使用する。このカブラーは4当量カブラーであっても2当量カブラーであっても良いが、本発明では2当量カブラーが好ましい。カブラーの具体例は、4当量、2当量の両者ともセオリー・オブ・フォトグラフィック・ブ

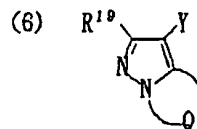
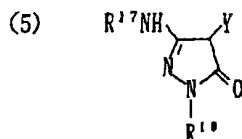
ロセス(4th. Ed., T. H. James編集, Macmillan, 1977) 291~334頁、および354~361頁、特開昭58-12353号、同58-149046号、同58-149047号、同59-11114号、同59-124399号、同59-174835号、同59-231539号、同59-231540号、同60-2951号、同60-14242号、同60-23474号、同60-66249号などに詳しく記載されている。

【0099】本発明に好ましく用いられるカブラーの例\*10



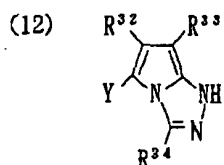
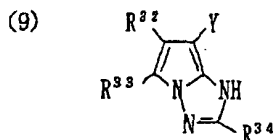
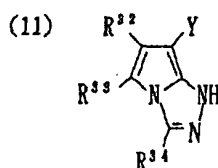
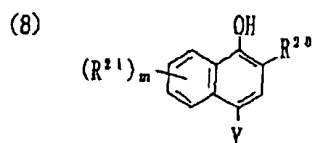
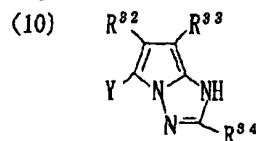
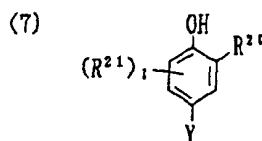
【0102】

※ ※ 【化44】



【0103】

★ ★ 【化45】



【0104】一般式(1)~(4)は活性メチレン系カブラーと称されるカブラーを表し、式中R<sup>14</sup>は置換基を有しても良いアシル基、シアノ基、ニトロ基、アリール基、ヘテロ環残基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基である。

【0105】一般式(1)~(3)において、R<sup>15</sup>は置換基を有しても良いアルキル基、アリール基またはヘテ

\*を以下に列挙する。

【0100】本発明に好ましく使用されるカブラーとしては、以下の一般式(1)~(12)に記載するような構造の化合物がある。これらはそれぞれ一般に活性メチレン、ピラゾロン、ピラゾロアゾール、フェノール、ナフトール、ピロロトリアゾールと総称される化合物であり、当該分野で公知の化合物である。

【0101】

【化43】

ロ環残基である。一般式(4)においてR<sup>16</sup>は置換基を有しても良いアリール基またはヘテロ環残基である。R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>が有しても良い置換基としては、前述のX<sup>1</sup>~X<sup>5</sup>の例として述べたものが挙げられる。

【0106】一般式(1)~(4)において、Yは水素原子または現像主薬の酸化体とのカップリング反応により脱離可能な基である。Yの例として、ヘテロ環基(ヘテロ原子としては窒素、酸素、イオウ等を少なくとも一個含み、飽和または不飽和の5~7員環の単環もしくは

縮合環であり、例としては、スクシンイミド、マレインイミド、フタルイミド、ジグリコールイミド、ピロー、ピラゾール、イミダゾール、1, 2, 4-トリアゾール、テトラゾール、インドール、ベンゾピラゾール、ベンツイミダゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾリン-2, 4-ジオン、オキサゾリジン-2, 4-ジオン、チアゾリジン-2, 4-ジオン、イミダゾリジン-2-オン、オキサゾリジン-2-オン、チアゾリジン-2-オン、ベンツイミダゾリジン-2-オン、ベンゾオキサゾリジン-2-オン、ベンゾチアゾリジン-2-オン、2-ピロリン-5-オン、2-イミダゾリジン-5-オン、インドリン-2, 3-ジオン、2, 6-ジオキシプリン、パラバン酸、1, 2, 4-トリアゾリジン-3, 5-ジオン、2-ビリドン、4-ビリドン、2-ビリミドン、6-ビリダゾン、2-ピラゾン、2-アミノ-1, 3, 4-チアゾリジン、2-イミノ-1, 3, 4-チアゾリジン-4-オン等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ等)、ヘテロ環オキシ基(例えば、ビリジルオキシ、ピラゾリルオキシ等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、ドデシルオキシ等)、カルバモイルオキシ基(例えば、N, N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ等)、アリールオキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ等)、アルコキシカルボニルオキシ基(例えば、メトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ等)、ヘテロ環チオ基(例えば、テトラゾリルチオ、1, 3, 4-チアジアゾリルチオ、1, 3, 4-オキサジアゾリルチオ、ベンツイミダゾリルチオ等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、ヘキサデシルチオ等)、アルキルスルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニルオキシ等)、アリールスルホニルオキシ基(例えば、ベンゼンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ等)、カルボンアミド基(例えば、アセタミド、トリフルオロアセタミド等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド等)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル等)、アリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル等)、アルキルスルフィニル基(例えば、メタンスルフィニル等)、アリールスルフィニル基(例えば、ベンゼンスルフィニル等)、アリールアゾ基(例えば、フェニルアゾ、ナフチルアゾ等)、カルバモイルアミノ基(例えば、N-メチルカルバモイルアミノ等)などである。

【0107】Yは置換基により置換されていても良く、Yを置換する置換基の例としては $X^1 \sim X^5$ で述べたものが挙げられる。

【0108】Yは好ましくはハロゲン原子、アリールオ

キシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基である。

【0109】一般式(1)~(4)において、 $R^{1'}$ と $R^{1''}$ 、 $R^{1'}$ と $R^{1''}$ は互いに結合して環を形成しても良い。

【0110】一般式(5)は5-ピラズロン系カブラーと称されるカブラーを表し、式中、 $R^{1'}$ はアルキル基、アリール基、アシル基またはカルバモイル基を表す。 $R^{1''}$ はフェニル基または1個以上のハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基またはアシルアミノ基が置換したフェニル基を表す。

【0111】一般式(5)で表される5-ピラズロン系カブラーの中でも $R^{1'}$ がアリール基またはアシル基、 $R^{1''}$ が1個以上のハロゲン原子が置換したフェニル基のものが好ましい。

【0112】これらの好ましい基について詳しく述べると、 $R^{1'}$ はフェニル基、2-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドフェニル基、2-クロロ-5-(3-オクタデセニル-1-スクシンイミド)フェニル基、2-クロロ-5-オクタデシルスルホンアミドフェニル基または2-クロロ-5-[2-(4-ヒドロキシ-3- $\alpha$ -ブチルフェノキシ)テトラデカンアミド]フェニル基等のアリール基またはアセチル基、2-(2, 4-ジ- $\alpha$ -ベンチルフェノキシ)ブタノイル基、ベンゾイル基、3-(2, 4-ジ- $\alpha$ -アミルフェノキシアセトアミド)ベンゾイル基等のアシル基であり、これらの基はさらに置換基を有しても良く、それらは炭素原子、酸素原子、窒素原子またはイオウ原子で連結する有機置換基またはハロゲン原子である。Yについては前述したものと同一意味である。

【0113】 $R^{1''}$ は2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、2-クロロフェニル基等の置換フェニル基が好ましい。

【0114】一般式(6)はピラゾロアゾール系カブラーと称されるカブラーを表し、式中、 $R^{1'}$ は水素原子または置換基を表す。 $Q^1$ は窒素原子を2~4個含む5員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は置換基(縮合環を含む)を有しても良い。

【0115】一般式(6)で表されるピラゾロアゾール系カブラーの中でも、発色色素の分光吸収特性の点で、米国特許第4, 500, 630号に記載のイミダゾ

【1, 2-b】ピラゾール類、米国特許第4, 500, 654号に記載のピラゾロ【1, 5-b】-1, 2, 4-トリアゾール類、米国特許第3, 725, 067号に記載のピラゾロ【5, 1-c】-1, 2, 4-トリアゾール類が好ましい。

【0116】置換基 $R^{1'}$ 、 $Q^1$ で表されるアゾール環の置換基の詳細については、例えば、米国特許第4, 54

0, 654号明細書中の第2カラム第41行～第8カラム第27行に記載されている。好ましくは特開昭61-65245号に記載されているような分岐アルキル基がピラゾロトリアゾール基の2, 3または6位に直結したピラゾロアゾールカブラー、特開昭61-65245号に記載されている分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカブラー、特開昭61-147254号に記載されているアルコキシフェニルスルホンアミドパラスト基を持つピラゾロアゾールカブラー、特開昭62-209457号もしくは同63-307453号に記載されている6位にアルコキシ基やアリールオキシ基を持つピラゾロトリアゾールカブラー、および特願平1-22279号に記載されている分子内にカルボンアミド基を持つピラゾロトリアゾールカブラーである。Yに関しては前述したものと同じ意味を表す。

【0117】一般式(7)、(8)はそれぞれフェノール系カブラー、ナフトール系カブラーと称されるカブラーであり、式中、 $R^{1'}$  は水素原子または $-\text{CONR}^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{2'}$ 、 $-\text{NHCOR}^{2'}$ 、 $-\text{NHCOR}^{2'}$ 、 $-\text{NHSO}_2\text{NR}^{2'}$ から選ばれる基を表す。 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ は水素原子または置換基を表す。一般式(7)、(8)において、 $R^{2'}$ は置換基を表し、1は0～2から選ばれる整数、mは0～4から選ばれる整数を表す。1、mが2以上の時には $R^{2'}$ はそれぞれ異なっている。好ましくは、 $R^{2'}$ ～ $R^{3'}$ の置換基としては前記 $X^1 \sim X^3$ の例として述べたものが挙げられる。Yに関しては前述のものと同じ意味を表す。

【0118】一般式(7)で表されるフェノール系カブラーの好ましい例としては、米国特許第2, 369, 929号、同第2, 801, 171号、同第2, 772, 162号、同第2, 895, 826号、同第3, 772, 002号等に記載の2-アシルアミノ-5-アルキルフェノール系、米国特許第2, 772, 162号、同第3, 758, 308号、同第4, 126, 396号、同第4, 334, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729号、特開昭59-166956号等に記載の2, 5-ジアシルアミノフェノール系、米国特許第3, 446, 622号、同第4, 333, 999号、同第4, 451, 559号、同第4, 427, 767号等に記載の2-フェニルウレイド-5-アシルアミノフェノール系を挙げることができる。Yに関しては前述したものと同じである。

【0119】一般式(8)で表されるナフトールカブラーの好ましい例としては、米国特許第2, 474, 293号、同第4, 052, 212号、同第4, 146, 396号、同第4, 282, 233号、同第4, 296, 200号等に記載の2-カルバモイル-1-ナフトール系および米国特許第4, 690, 889号等に記載の2-カルバモイル-5-アミド-1-ナフトール系等を挙げることができる。Yに関しては前述したものと同じで

ある。

【0120】一般式(9)～(12)はピロロトリアゾールと称されるカブラーであり、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ は水素原子または置換基を表す。Yについては前述したとおりである。 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ の置換基としては、前記 $X^1 \sim X^3$ の例として述べたものが挙げられる。一般式(9)～(12)で表されるピロロトリアゾール系カブラーの好ましい例としては、欧州特許第488, 248A1号、同第491, 197A1号、同第545, 300号に記載の $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ の少なくとも一方が電子吸引性基であるカブラーが挙げられる。Yに関しては前述したものと同じである。

【0121】その他縮環フェノール、イミダゾール、ピロール、3-ヒドロキシビリジン、活性メチレン、活性メチン、5, 5-縮環複素環、5, 6-縮環複素環といった構造を有するカブラーが使用できる。

【0122】縮環フェノール系カブラーとしては米国特許第4, 327, 173号、同第4, 564, 586号、同第4, 904, 575号等に記載のカブラーを使用できる。

【0123】イミダゾール系カブラーとしては、米国特許第4, 818, 672号、同第5, 051, 347号等に記載のカブラーが使用できる。

【0124】3-ヒドロキシビリジン系カブラーとしては特開平1-315736号等に記載のカブラーが使用できる。

【0125】活性メチレン、活性メチン系カブラーとしては米国特許第5, 104, 783号、同第5, 162, 196号等に記載のカブラーが使用できる。

【0126】5, 5-縮環複素環系カブラーとしては、米国特許第5, 164, 289号に記載のピロロピラゾール系カブラー、特開平4-174429号に記載のピロロイミダゾール系カブラー等が使用できる。

【0127】5, 6-縮環複素環系カブラーとしては、米国特許第4, 950, 585号に記載のピラゾロビリジン系カブラー、特開平4-204730号に記載のピロロトリアジン系カブラー、欧州特許第556, 700号に記載のカブラー等が使用できる。

【0128】本発明には前述のカブラー以外に、西独特許第3, 819, 051A号、同第3, 823, 049号、米国特許第4, 840, 883号、同第5, 024, 930号、同第5, 051, 347号、同第4, 481, 268号、欧州特許第304, 856A2号、同第329, 036号、同第354, 549A2号、同第374, 781A2号、同第379, 110A2号、同第386, 930A1号、特開昭63-141055号、同64-32260号、同64-32261号、特開平2-297547号、同2-44340号、同2-110555号、同3-7938号、同3-160440号、同3-172839号、同4-172447号、

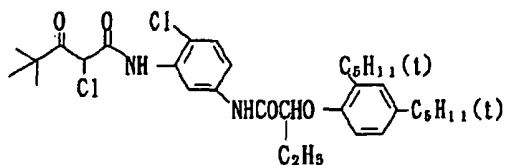
同4-179949号、同4-182645号、同4-184437号、同4-188138号、同4-188139号、同4-194847号、同4-204532号、同4-204731号、同4-204732号等に記載されているカブラーも使用できる。

\*【0129】本発明に使用できるカブラーの具体例を以下に示すが、本発明はもちろんこれによって限定されるわけではない。

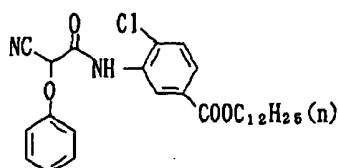
【0130】

【化46】

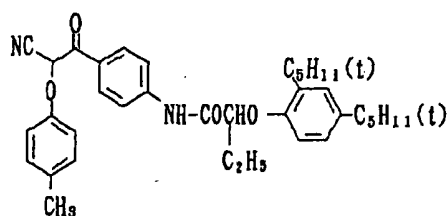
(C-1)



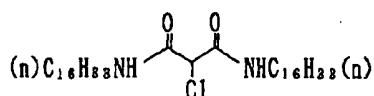
(C-2)



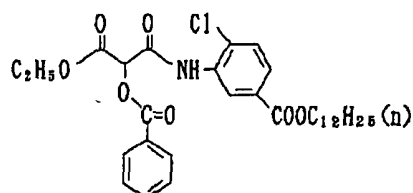
(C-3)



(C-4)



(C-5)

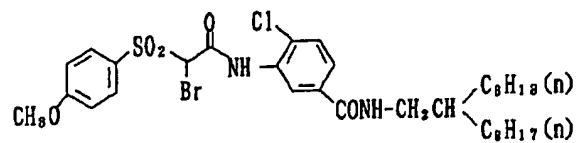


【0131】

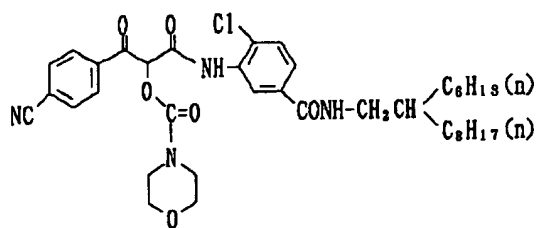
【化47】



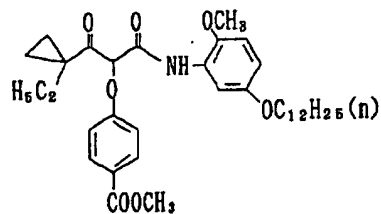
57  
(C-6)



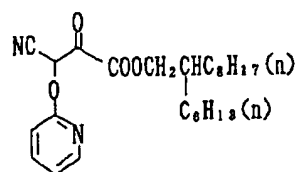
(C-7)



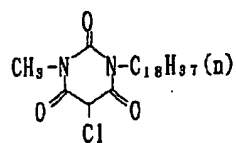
(C-8)



(C-9)



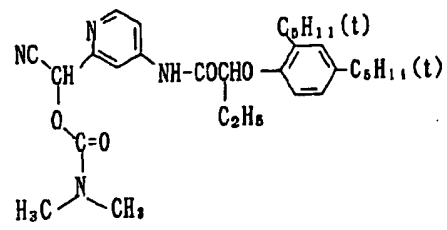
(C-10)



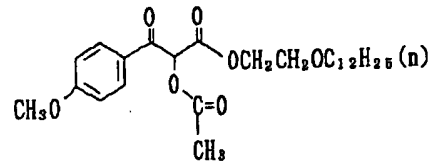
{0132}

{化48}

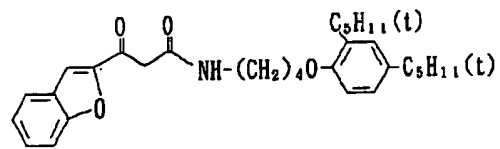
59  
(C-11)



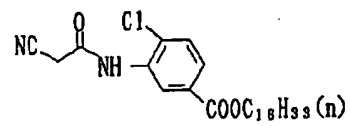
(C-12)



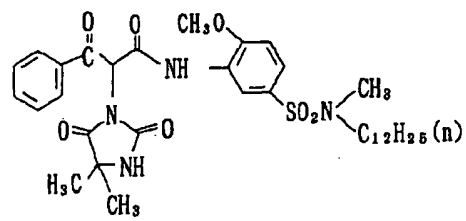
(C-13)



(C-14)

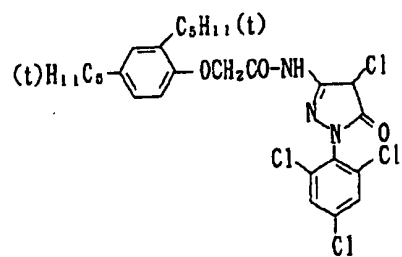


(C-15)

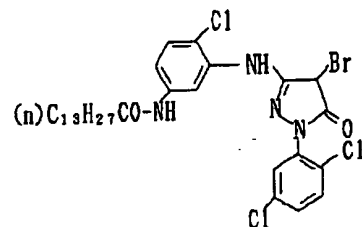


[0133]

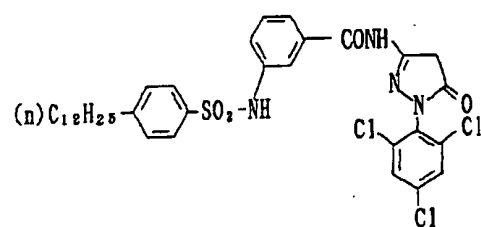
[化49]

61  
(C-16)

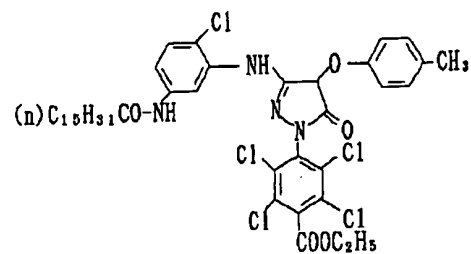
(C-17)



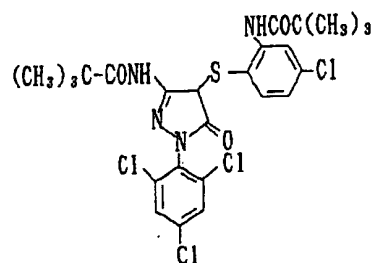
(C-18)



(C-19)

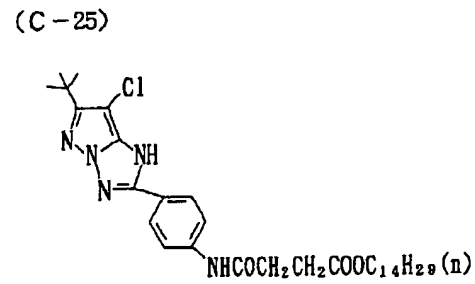
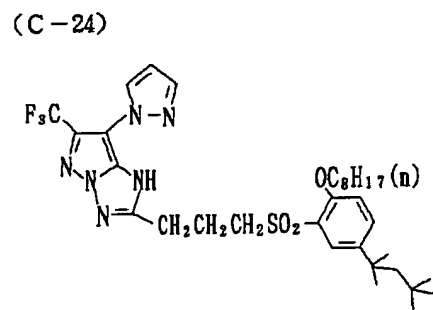
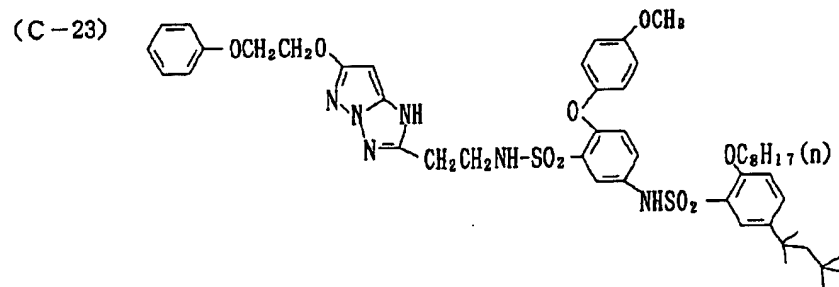
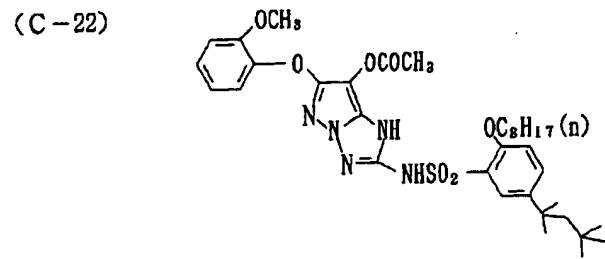
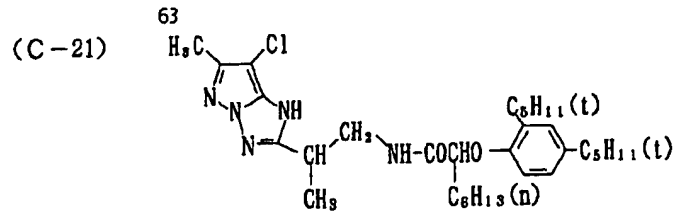


(C-20)



[0134]

[化50]

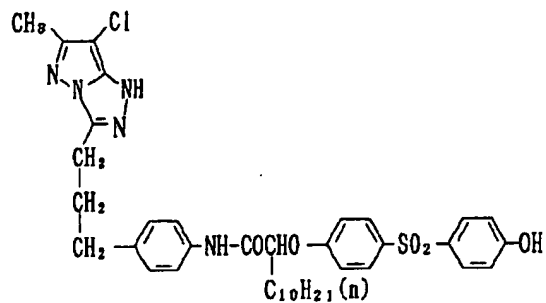


【0135】

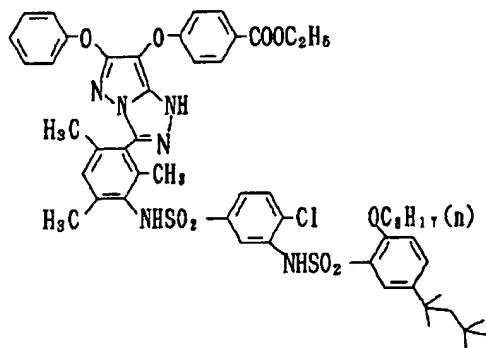
【化51】

(C-26)

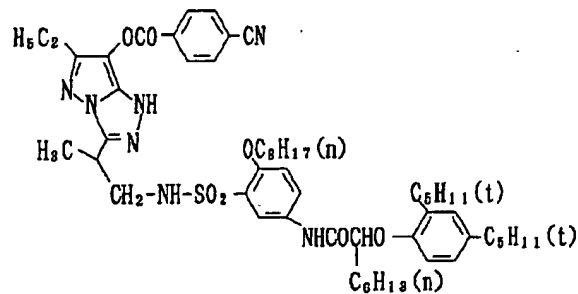
65



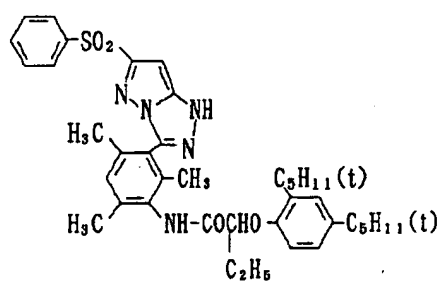
(C-27)



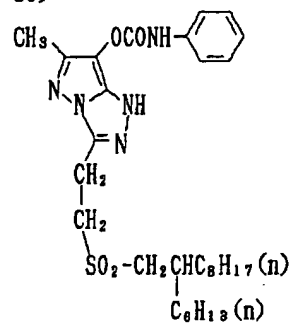
(C-28)



(C-29)



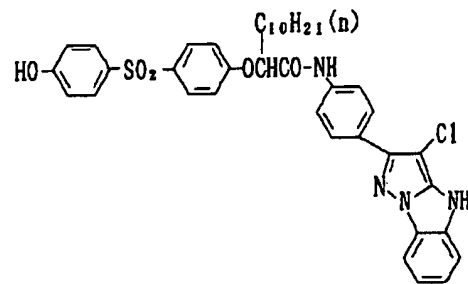
(C-30)



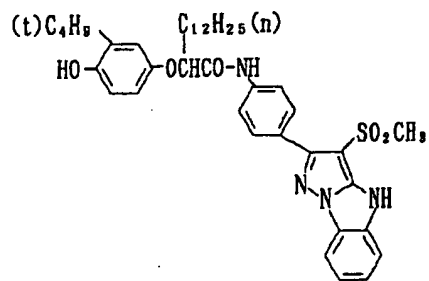
[0136]

[化52]

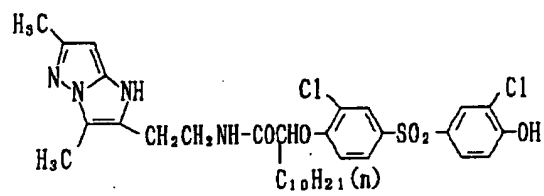
67  
(C-31)



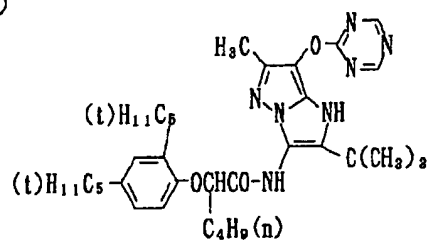
(C-32)



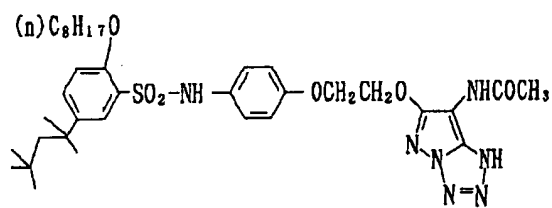
(C-33)



(C-34)

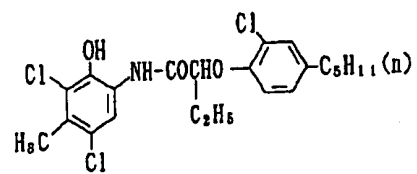


(C-35)

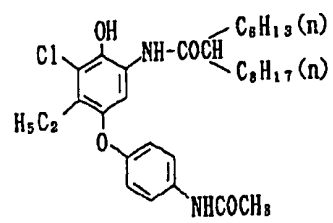


(36)

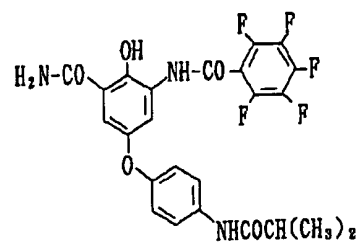
70

69  
(C-36)

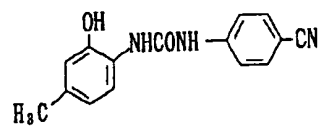
(C-37)



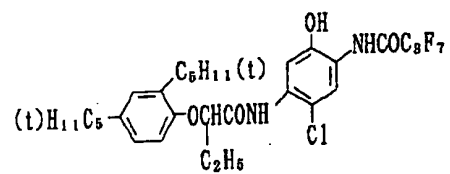
(C-38)



(C-39)



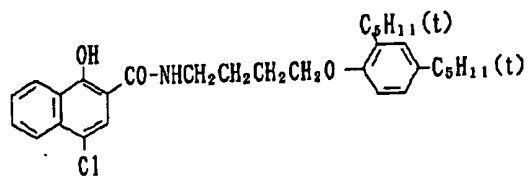
(C-40)



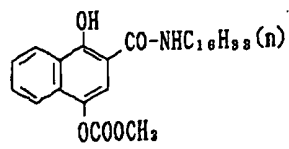
[0138]

[化54]

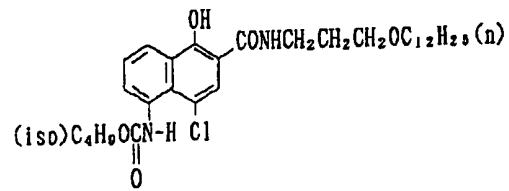
71  
(C-41)



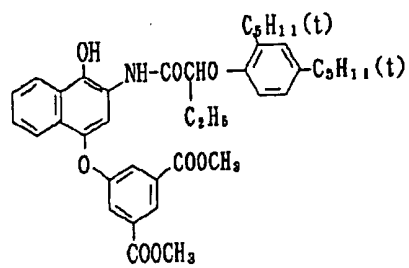
(C-42)



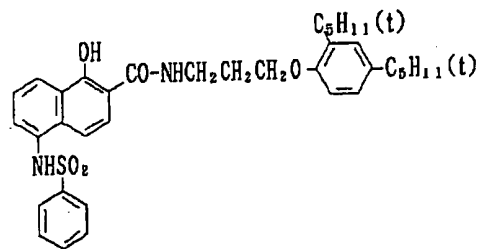
(C-43)



(C-44)

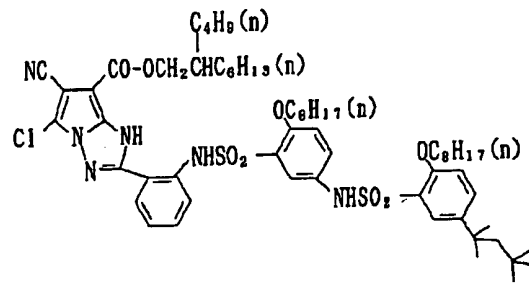


(C-45)

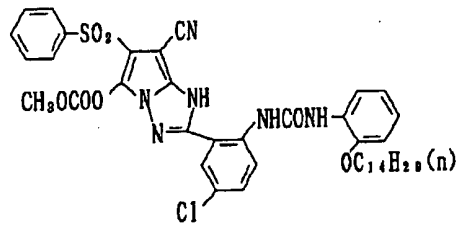




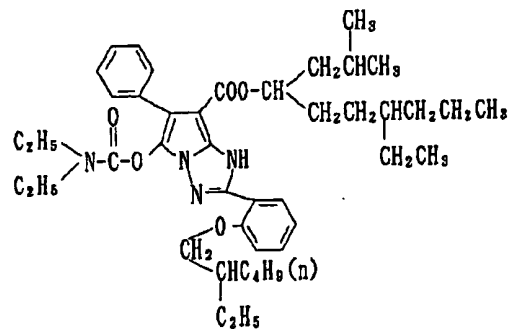
(C-46)



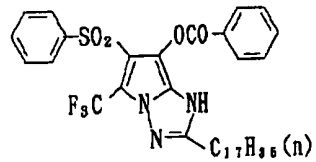
(C-47)



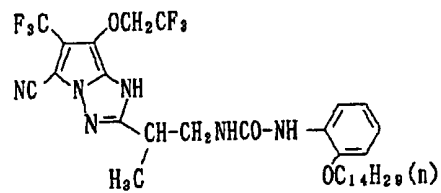
(C-48)



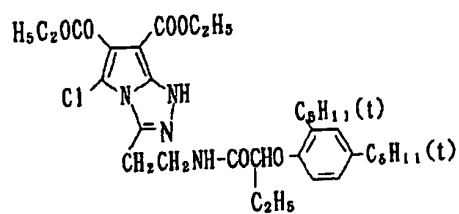
(C-49)



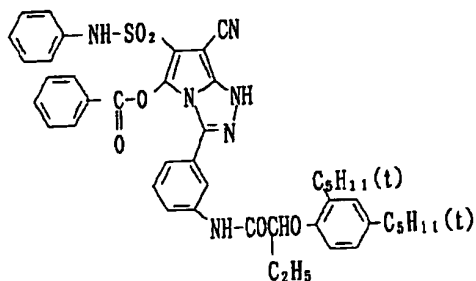
(C-50)



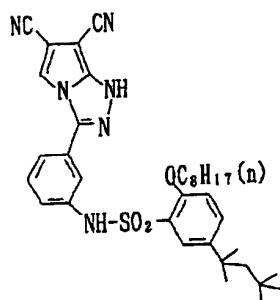
(C-51)<sup>75</sup>



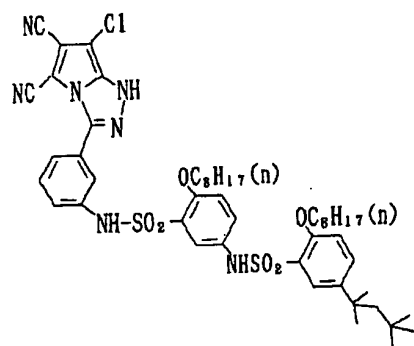
(C-52)



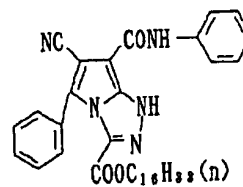
(C-53)



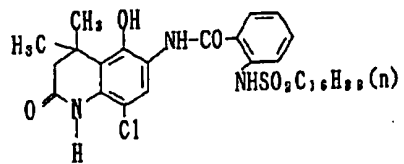
(C-54)



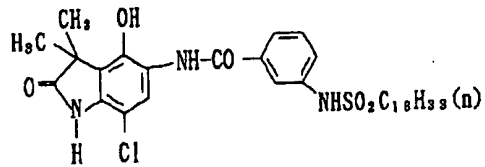
(C-55)



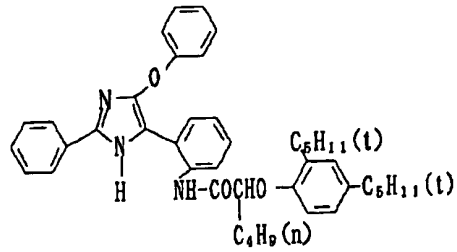
77  
(C-56)



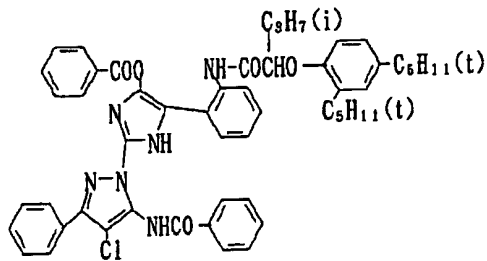
(C-57)



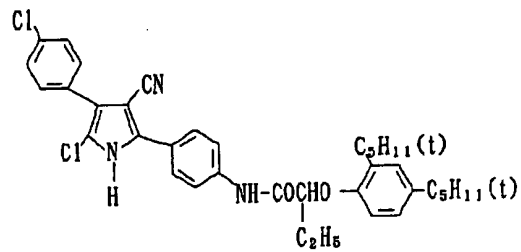
(C-58)



(C-59)



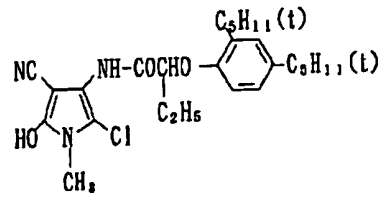
(C-60)



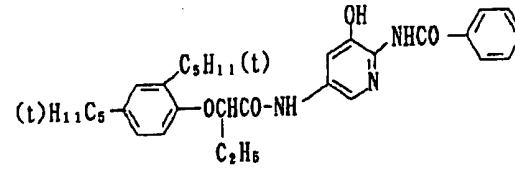
[0142]

[化58]

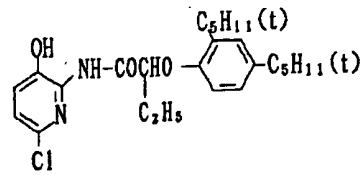
79  
(C-61)



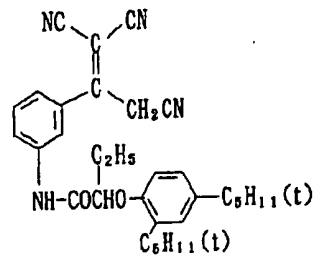
(C-62)



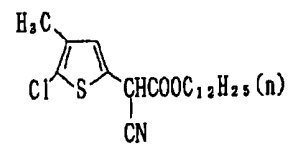
(C-63)



(C-64)



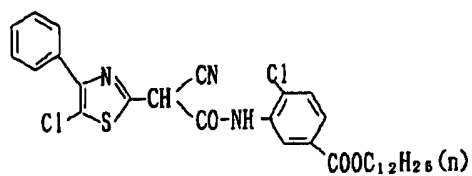
(C-65)



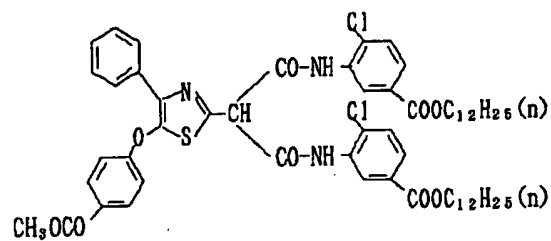
[0143]

[化59]

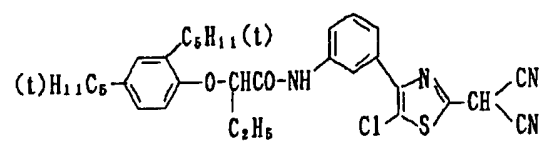
81  
(C-66)



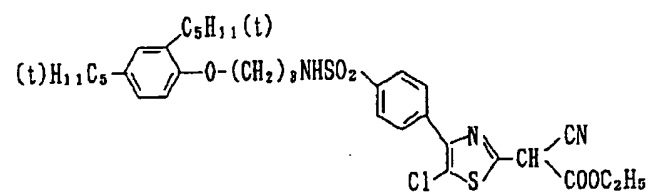
(C-67)



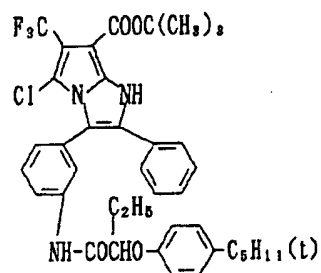
(C-68)



(C-69)



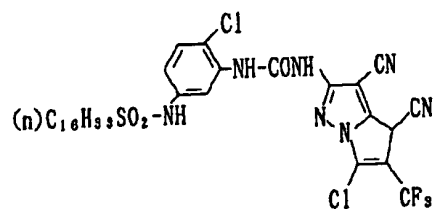
(C-70)



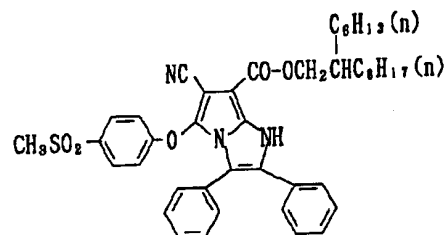
[0144]

[化60]

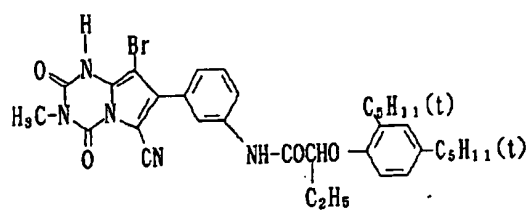
(43)

83  
(C-71)

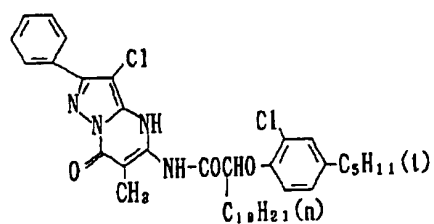
(C-72)



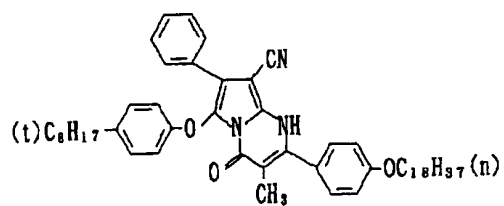
(C-73)



(C-74)



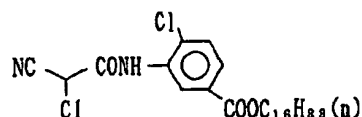
(C-75)



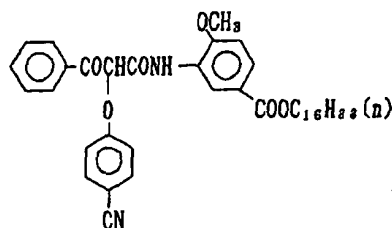
[0145]

40 [化61]

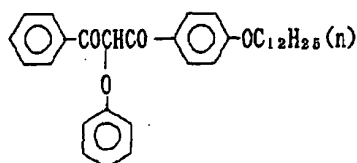
(C-76)



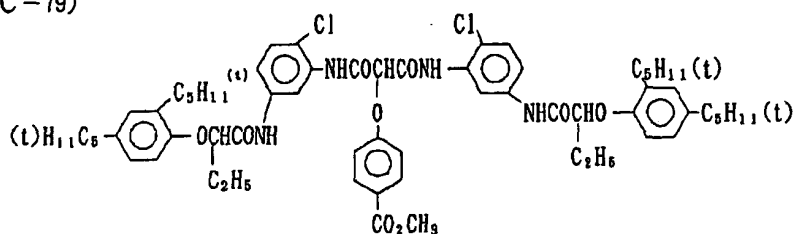
(C-77)



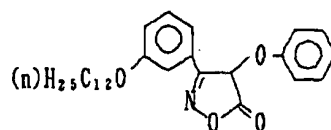
(C-78)



(C-79)



(C-80)



【0146】本発明で使用するカプラーの添加量は、そのモル吸光係数(ε)にもよるが、反射濃度で1.0以上の画像濃度を得るためには、カップリングにより生成する色素のεが5000~50000程度のカプラーの場合、塗布量として0.001~100ミリモル/m<sup>2</sup>、好ましくは0.01~10ミリモル/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは0.05~5ミリモル/m<sup>2</sup>程度が適当である。

【0147】本発明の発色現像主薬を感光材料中に含有させる場合は、いずれの層(例、乳剤層、中間層など)でもよい。好ましくは、乳剤層に含有させる。また、乳剤層が複数ある場合には、すべての層に含有させることが好ましい。本発明の発色現像主薬の添加量としては、カプラーに対して0.01~100倍、好ましくは0.1~10倍、さらに好ましくは0.2~5倍である。また、感光材料に含有させる代りに処理液中に含有させて

用いることもできる。この場合、好ましくは1リットル当たり0.1g~100g、より好ましくは1g~20g含有させる。

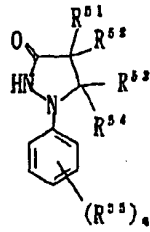
【0148】本発明においては補助現像主薬を好ましく用いることができる。ここで補助現像主薬とはハロゲン化銀現像の現像過程において、発色現像主薬からハロゲン化銀への電子の移動を促進する作用を有する物質を意味し、本発明における補助現像主薬は好ましくは一般式(B-1)または一般式(B-2)で表されるケンダーヘルツ則に従う電子放出性の化合物である。この中で(B-1)で表されるものが特に好ましい。

【0149】

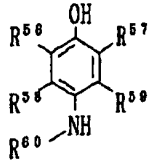
【化62】

87

一般式 (B-1)



一般式 (B-2)



【0150】一般式 (B-1)、(B-2) において、 $R^{51} \sim R^{54}$  は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。

【0151】 $R^{51} \sim R^{54}$  は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ

88

基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、シリル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アルコキシカルボニルオキシ基、シクロアルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルファモイルオキシ基、アルカンスルホニルオキシ基、アレーンスルホニルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルフィニル基、アレーンスルフィニル基、アルカンスルホニル基、アレーンスルホニル基、スルファモイル基、スルホ基、ホスフィニル基、ホスフィニルアミノ基を表す。

【0152】 $q$  は0～5の整数を表し、 $q$  が2以上のときには $R^{55}$  はそれぞれ異なっても良い。 $R^{60}$  はアルキル基、アリール基を表す。

20. 【0153】一般式 (B-1) または (B-2) で表される化合物を具体的に示すが、本発明に用いられる補助現象主薬はこれら具体例に限定されるものではない。

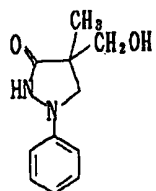
【0154】

【化63】

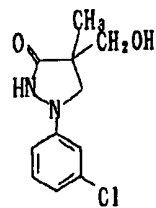


89

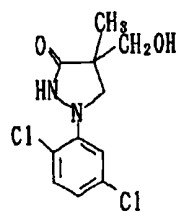
(ETA-1)



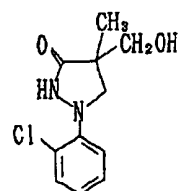
(ETA-2)



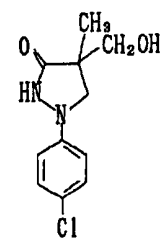
(ETA-3)



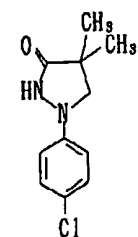
(ETA-4)



(ETA-5)

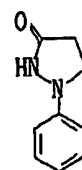


(ETA-6)

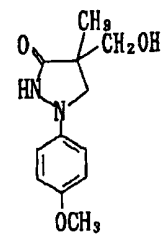


90

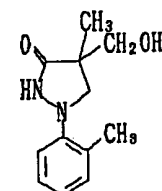
(ETA-7)



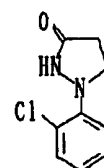
(ETA-8)



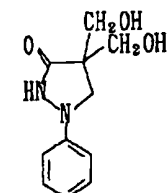
(ETA-9)



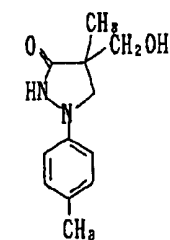
(ETA-10)



(ETA-11)



(ETA-12)

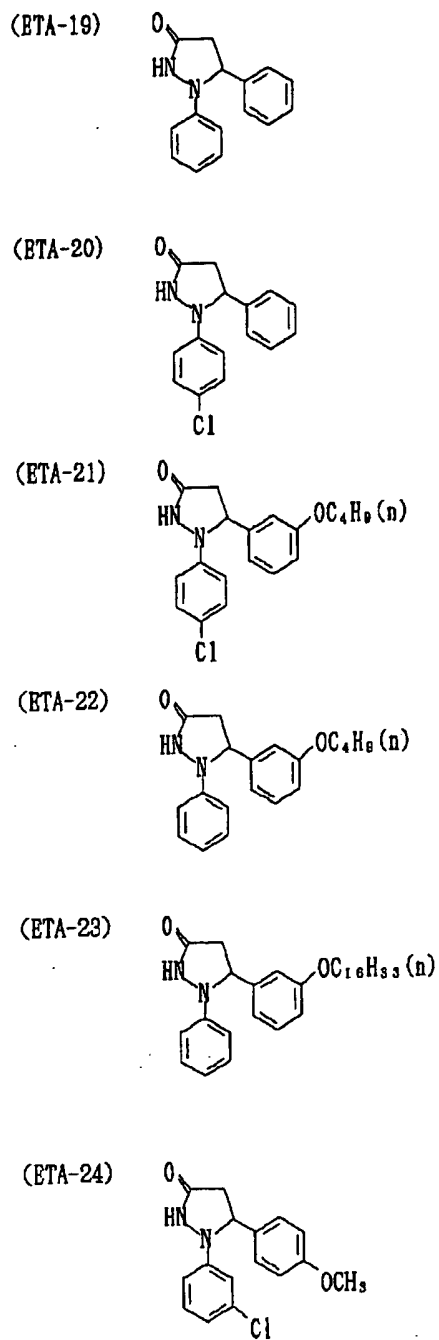
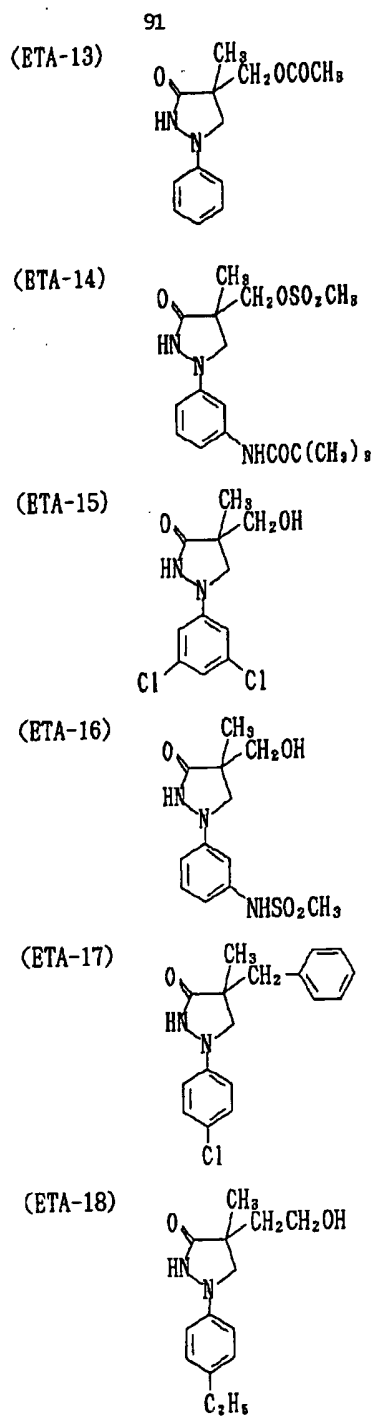


[0155]

[化64]

(47)

92

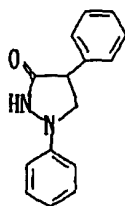


[0156]

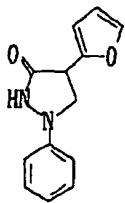
[化65]

93

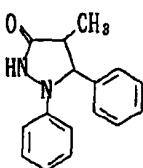
(ETA-25)



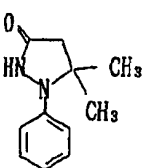
(ETA-26)



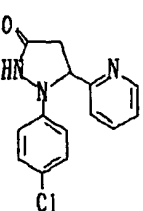
(ETA-27)



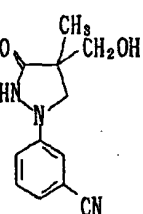
(ETA-28)



(ETA-29)

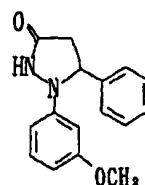


(ETA-30)

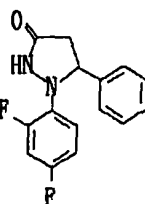


94

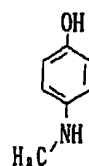
(ETA-31)



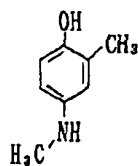
(ETA-32)



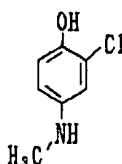
(ETA-33)



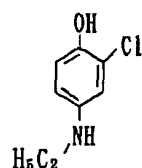
(ETA-34)



(ETA-35)



(ETA-36)



【0157】本発明においては一般式(A)で表されるような処理時に写真的に有用な基を放出するブロックされた写真用試薬を用いることができる。

【0158】一般式(A)

A-(L)n-PUG

【0159】Aは現像処理時に(L)n-PUGとの結合が開裂するブロック基を表し、Lは一般式(A)におけるLの左側の結合が開裂した後、Lの右側の結合が開裂する連結基を表し、nは0~3の整数を表し、PUGは写真有用基を表す。

【0160】以下に一般式(A)で表される基について説明する。Aで表されるブロック基としては、すでに知られている以下のものを適用できる。すなわち、特公昭48-9968号、特開昭52-8828号、同57-82834号、米国特許第3,311,476号、および特公昭47-44805号(米国特許第3,615,617号)等に記載されているアシル基、スルホニル基等のブロック基、特公昭55-17369号(米国特許第3,888,677号)、同55-9696号(米国特許第3,791,830号)、同55-34927号

(米国特許第4,009,029号)、特開昭56-77842号(米国特許第4,307,175号)、同59-105640号、同59-105641号、および同59-105642号等に記載されている逆マイケル反応を利用するブロック基、特公昭54-39727号、米国特許第3,674,478号、同3,932,480号、同3,993,661号、特開昭57-135944号、同57-135,945号(米国特許第4,420,554号)、同57-136640号、同61-196239号、同61-196240号(米国特許第4,702,999号)、同61-185743号、同61-124941号(米国特許第4,639,408号)および特開平2-280140号等に記載されている分子内電子移動によりキノンメチドまたはキノンメチド類似の化合物の生成を利用するブロック基、米国特許第4,358,525号、同4,330,617号、特開昭55-53330号(米国特許第4,310,612号)、同59-121328号、同59-218439号、および同63-318555号(欧州公開特許第0295729号)等に記載されている分子内求核置換反応を利用するブロック基、特開昭57-76541号(米国特許第4,335,200号)、同57-135949号(米国特許第4,350,752号)、同57-179842号、同59-137945号、同59-140445号、同59-219741号、同59-202459号、同60-41034号(米国特許第4,618,563号)、同62-59945号(米国特許第4,888,268号)、同62-65039号(米国特許第4,772,537号)、同62-80647号、特開平3-236047号および同3-238445号等に記載されている5員または6員環の環開裂を利用するブロック基、特開昭59-201057号(米国特許第4,518,685号)、同61-95346号(米国特許第4,690,885号)、同61-95347号(米国特許第4,892,811号)、特開昭64-7035号、特開昭64-42650号(米国特許第5,066,573号)、特開平1-245255号、同2-207249号、同2-235055号(米国特許第5,118,596号)および同4-186344号等に記載されている共役不飽和結合への求核剤の付加反応を利用するブロック基、

【0161】特開昭59-93442号、同61-32839号、同62-163051号および特公平5-37299号等に記載されている $\beta$ -脱離反応を利用するブロック基、特開昭61-188540号に記載されているジアリールメタン類の求核置換反応を利用したブロック基、特開昭62-187850号に記載されているロッセン転位反応を利用したブロック基、特開昭62-80646号、同62-144163号および同62-147457号に記載されているチアゾリジン-2-チ

オンのN-アシル体とアミン類との反応を利用したブロック基、特開平2-296240号(米国特許第5,019,492号)、同4-177243号、同4-177244号、同4-177245号、同4-177246号、同4-177247号、同4-177248号、同4-177249号、同4-179948号、同4-184337号、同4-184338号、国際公開特許92/21064号、特開平4-330438号、国際公開特許93/03419号および特開平5-45816号に記載されている、2個の求電子基を有して二求核剤と反応するブロック基、特開平3-236047号および同3-238445号を挙げることができる。

【0162】一般式(A)で表される化合物においてして表される基は現像処理時Aで表される基より離脱した後、(L)n-1-PUGを開裂することが可能な連結基であればどんなものであっても良い。例えば、米国特許第4,146,396号、同第4,652,516号または同4,698,297号に記載のあるヘミアセチルタール環の開裂を利用する基、米国特許第4,248,962号、同第4,847,185号または同第4,857,440号に記載のある分子内求核置換反応を起こさせるタイミング基、米国特許第4,409,323号もしくは同第4,421,845号に記載のある電子移動反応を利用して開裂反応を起こさせるタイミング基、米国特許第4,546,073号に記載のあるイミノケタールの加水分解反応を利用して開裂反応を起こさせる基、西独公開特許第2,626,317号に記載のあるエステルの加水分解反応を利用して開裂反応を起こさせる基、または欧州特許第0572084号に記載の亜硫酸イオンとの反応を利用して開裂反応を起こさせる基が挙げられる。

【0163】次に、一般式(A)におけるPUGについて説明する。

【0164】一般式(A)におけるPUGはカブリ防止剤、写真用染料などの写真的に有用な基を表すが、本発明においては一般式(B-1)、(B-2)で表される補助現像主薬がPUGに関して特に好ましく用いられる。

【0165】一般式(B-1)、(B-2)で表される補助現像主薬は一般式(A)のPUGに相当する場合には、その結合位置は補助現像主薬の酸素原子または窒素原子である。

【0166】本発明の感光材料は、基本的には支持体上に感光性ハロゲン化銀、発色現像主薬、カブラー、バインダーを有するものであり、さらに必要に応じて有機金属塩酸化剤などを含有させることができる。これらの成分は同一層に添加することが多いが、反応可能な状態であれば別層に分割して添加することができる。

【0167】本発明で用いられるカブラーや発色現像主薬などの疎水性添加剤は米国特許第2,322,027

号記載の方法などの公知の方法により感光材料の層中に導入することができる。この場合には米国特許第4, 555, 470号、同第4, 536, 466号、同第4, 536, 467号、同第4, 587, 206号、同第4, 555, 476号、同第4, 599, 296号、特公平3-62, 256号などに記載のような高沸点有機溶媒を必要に応じて沸点50~160℃の低沸点有機溶媒と併用して用いることができる。またこれら色素供与性化合物、耐拡散性還元剤、高沸点有機溶媒などは2種以上併用することができる。高沸点有機溶媒の量は用いられる色像形成用の化合物1gに対して10g以下、好ましくは5g以下、より好ましくは1g~0.1gである。また、バインダー1gに対して1cc以下、さらに0.5cc以下、特に0.3cc以下が適当である。また、特公昭51-39, 853号、特開昭51-59, 943号に記載されている重合物による分散法や特開昭62-30, 242号、特開昭63-271339号等に記載されている微粒子分散物にして添加する方法も使用できる。水に実質的に不要な化合物の場合には、前記方法以外にバインダー中に微粒子にして分散含有させることができる。疎水性化合物を親水性コロイドに分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。たとえば、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、後述の一覧表に示したRD誌記載の界面活性剤として挙げたものを使用することができる。本発明の感光材料には、現像の活性化と同時に画像の安定化を図る化合物を用いることができる。好ましく用いられる具体的な化合物については米国特許第4, 500, 626号の第51~52欄に記載されている。

【0168】イエロー、マゼンタ、シアンの3原色を用いて、色度図上の広範囲の色を得るためには、少なくとも3層のそれぞれ異なるスペクトル領域に感光性を持つハロゲン化銀乳剤層を組み合わせる。例えば、青感層、緑感層、赤感層の3層、緑感層、赤感層、赤外感層の組み合わせなどがある。各感光層は通常のカラースタイルで知られている種々の配列順序を採用することができる。また、これらの各感光層は必要に応じて2層以上に分割してもよい。

【0169】感光材料には、保護層、下塗り層、中間層、アンチハレーション層、バック層などの種々の補助層を設けることができる。さらに色分離性を改良するために種々のフィルター染料を添加することもできる。

【0170】本発明に用いるハロゲン化銀粒子は臭化銀、塩化銀、塩臭化銀、塩ヨウ化銀、ヨウ臭化銀、塩ヨウ臭化銀である。それ以外の銀塩、例えばロタン銀、硫化銀、セレン化銀、炭酸銀、リン酸銀、有機酸銀が別粒子として、あるいはハロゲン化銀粒子の一部として含まれていてもよい。現像・脱銀（漂白、定着および漂白定着）工程の迅速化が望まれるときには塩化銀含有量が多いハロゲン化銀粒子が望ましい。また、過度に現像を

抑制させる場合にはヨウ化銀を含有することが好ましい。好ましいヨウ化銀含量は目的の感光材料によって異なる。例えば、X-レイ感材では0.1~15モル%、グラフィックアーツおよびマイクロ感材では0.1~5モル%が好ましい範囲である。カラーネガに代表される撮影感材の場合には好ましくは、1~30モル%のヨウ化銀を含むハロゲン化銀であり、さらに好ましくは、5~20モル%、特に好ましくは8~15モル%である。ヨウ臭化銀粒子に塩化銀を含有させるのは格子ひずみを緩和させる上で好ましい。

【0171】本発明のハロゲン化銀乳剤はその粒子中に、ハロゲン組成に関して分布あるいは構造を有することが好ましい。その典型的なものは特公昭43-13162号、特開昭61-215540号、特開昭60-222845号、特開昭61-75337号等に記載されているような粒子の内部と表層が異なるハロゲン組成を有するコア-シェル型あるいは二重構造の粒子である。また単なる二重構造でなく、特開昭60-222844号に記載されているような三重構造、あるいはそれ以上の多層構造にすることや、コア-シェルに二重構造の粒子の表面に異なる組成を有するハロゲン化銀を薄くつけたりすることができる。

【0172】粒子の内部に構造を持たせるには上述のように包み込む構造だけでなく、いわゆる接合構造を有する粒子を作ることができる。これらの例は特開昭59-133540号、特開昭58-108526号、欧州特許第199, 290A2号、特公昭58-24772号、特開昭59-16254号などに開示されている。接合する結晶はホストとなる結晶と異なる組成を持ってホスト結晶のエッジやコーナー部、あるいは面部に接合して生成させることができる。このような接合結晶はホスト結晶がハロゲン組成に関して均一であってもあるいはコア-シェル型の構造を有するものであっても形成させることができる。

【0173】接合構造の場合にはハロゲン化銀同士の組み合わせは当然可能であるが、ロタン銀、炭酸銀などの岩塩構造でない銀塩化合物をハロゲン化銀と組み合わせ接合構造をとることができる。また酸化鉛のような非銀塩化合物も接合構造が可能であれば用いてもよい。

【0174】これらの構造を有するヨウ臭化銀等の粒子の場合、コア部がシェル部よりもヨウ化銀含量を高くさせることが好ましい態様である。逆にコア部のヨウ化銀含量が低く、シェル部が高い粒子が好ましい場合もある。同様に接合構造を有する粒子についてもホスト結晶のヨウ化銀含有率が高く、接合結晶のヨウ化銀含有率が相対的に低い粒子であっても、その逆の粒子であってもよい。また、これらの構造を有する粒子のハロゲン組成の異なる境界部分は明確な境界であっても不明確な境界であってもよい。また積極的に連続的な組成変化をつけたものも好ましい態様である。

【0175】2つ以上のハロゲン化銀が混晶として、あるいは構造をもって存在するハロゲン化銀粒子の場合に粒子間のハロゲン組成分布を制御することが重要である。粒子間のハロゲン組成分布の測定法に関しては特開昭60-254032号に記載されている。粒子間のハロゲン分布が均一であることは望ましい特性である。特に変動係数20%以下の均一性の高い乳剤は好ましい。別の好ましい形態は粒子サイズとハロゲン組成に相関がある乳剤である。例として大サイズ粒子ほどヨード含量が高く、一方、小サイズほどヨード含量が低いような相関がある場合である。目的により逆の相関、他のハロゲン組成での相関を選ぶことができる。この目的のために組成の異なる2つ以上の乳剤を混合させることが好ましい。

【0176】粒子の表面近傍のハロゲン化銀組成を制御することは重要である。表面近傍のヨウ化銀量を高くする、あるいは塩化銀含量を高くすることは、色素の吸着性や現像速度を変えるので目的に応じて選ぶことができる。表面近傍のハロゲン組成を変える場合に、粒子全体を包み込む構造でも、粒子の一部分にのみ付着させる構造のどちらも選ぶことができる。例えば(100)面と(111)面からなる14面体粒子の一方の面のみハロゲン組成を変える、あるいは平板粒子の主平面と側面の一方のハロゲン組成を変える場合もある。

【0177】本発明に用いるハロゲン化銀粒子は双晶面を含まない正常晶でも、日本写真学会編、写真工業の基礎、銀塩写真編(コロナ社)、163頁に解説されているような例、例えば双晶面を一つ含む一重双晶、平行な双晶面を2つ以上含む平行多重双晶、非平行な双晶面を2つ以上含む非平行多重双晶などから目的に応じて選んで用いることができる。また形状の異なる粒子を混合させる例は米国特許第4,865,964号に開示されているが、必要によりこの方法を選ぶことができる。正常晶の場合には(100)面からなる立方体、(111)面からなる八面体、特公昭55-42737号、特開昭60-222842号に開示されている(110)面からなる12面体粒子を用いることができる。さらに、Journal of Imaging Science 30巻、247頁(1986年)に報告されているような(211)を代表とする(h11)面粒子、(331)を代表とする(hh1)面粒子、(210)面を代表とする(hk0)面粒子と(321)面を代表とする(hk1)面粒子も調整法に工夫を要するが目的に応じて選んで用いることができる。(100)面と(111)面が一つの粒子に共存する14面体粒子、(100)面と(110)面が共存する粒子、あるいは(111)面と(110)面が共存する粒子など、2つの面あるいは多数の面が共存する粒子も目的に応じて選んで用いることができる。

【0178】投影面積の円相当直径を粒子厚みで割った値をアスペクト比と呼び、平板状粒子の形状を規定して

いる。アスペクト比が1より大きい平板状粒子は本発明に使用できる。平板状粒子は、クリーブ著「写真の理論と実際」(Cleav, Photography Theory and Practice (1930)), 131頁; ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Gutof, Photographic Science and Engineering), 第14巻、248~257頁(1970年)、米国特許第4,434,226号、同第4,414,310号、同第4,433,048号、同第4,439,520号および英国特許第2,112,157号などに記載の方法により調製することができる。平板状粒子を用いた場合、被覆力が上がること、増感色素による色増感効率が上がることなどの利点があり、先に引用した米国特許第4,434,226号に詳しく述べられている。粒子の全投影面積の80%以上の平均アスペクト比として、1以上100未満が望ましい。より好ましくは2以上20未満であり、特に好ましくは3以上10未満である。平均粒子の形状として三角形、六角形、円形などを選ぶことができる。米国特許第4,798,354号に記載されているような六辺の長さがほぼ等しい正六角形は好ましい形態である。

【0179】平均粒子の粒子サイズとして投影面積の円相当直径を用いることが多いが、米国特許第4,748,106号に記載されているような平均直径が0.6ミクロン以下の粒子は高画質化にとって好ましい。また、米国特許第4,775,617号に記載されているような粒子サイズ分布の狭い乳剤も好ましい。平板粒子の形状として粒子厚みを0.5ミクロン以下、より好ましくは0.3ミクロン以下に限定するのは鮮鋭度を高める上で好ましい。さらに粒子厚みの変動係数が30%以下の厚みの均一性が高い乳剤も好ましい。さらに特開昭63-163451号に記載されている粒子の厚みと双晶面の面間距離を規定した粒子も好ましいものである。

【0180】平板粒子の場合には透過型の電子顕微鏡により転位線の観察が可能である。転位線をまったく含まない粒子、数本の転位を含む粒子あるいは多数の転位を含む粒子を目的に応じて選ぶことは好ましい。また、粒子の結晶方位の特定の方向に対して直線的に導入された転位あるいは曲がった転位を選ぶこともできるし、粒子全体に渡って導入する、あるいは粒子の特定の部分にのみ導入する、例えば粒子のフリンジ部に限定して転位を導入する、などの中から選ぶことができる。転位線の導入は平板粒子の場合だけでなく、正常晶粒子あるいはジャガイモ粒子に代表される不定型粒子の場合にも好ましい。この場合にも粒子の頂点、稜などの特定の部分に限定することは好ましい形態である。

【0181】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は欧州特許第96,412B1号などに開示されているような粒子に丸みをもたらず処理、あるいは西独特許第2,306,447C2号、特開昭60-221320号に開示されているような表面の改質を行ってもよい。

【0182】粒子表面が平坦な構造が一般的であるが、意図して凹凸を形成することは、場合によって好ましい。特開昭58-106532号、特開昭60-221320号に記載されている結晶の一部分、例えば頂点あるいは面の中央に穴をあける方法、あるいは米国特許第4,643,966号に記載されているラッフル粒子がその例である。

【0183】本発明に用いる乳剤の粒子サイズは電子顕微鏡を用いた投影面積の円相当直径、投影面積と粒子厚みから算出する粒子体積の球相当直径あるいはコールターカウンタ法による体積の球相当直径などにより評価できる。球相当直径として0.05ミクロン以下の超微粒子から、10ミクロンを越える粗大粒子の中から選んで用いることができる。好ましくは0.1ミクロン以上3ミクロン以下の粒子を感光性ハロゲン化銀粒子として用いることである。

【0184】本発明に用いる乳剤は粒子サイズ分布の広い、いわゆる多分散乳剤でも、サイズ分布の狭い単分散乳剤でも目的に応じて選んで用いることができる。サイズ分布を表す尺度として粒子の投影面積円相当直径あるいは球相当直径の変動係数を用いる場合がある。単分散乳剤を用いる場合、変動係数が25%以下、より好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下のサイズ分布の乳剤を用いるのが良い。

【0185】単分散乳剤を粒子数あるいは重量で平均粒子サイズ分布と規定する場合もある。また感光材料が目標とする階調を満足させるために、実質的に同一の感色性を有する乳剤層において粒子サイズの異なる2種以上の単分散ハロゲン化銀乳剤を同一層に混合または別層に重層塗布することができる。さらに2種類以上の多分散ハロゲン化銀乳剤あるいは単分散乳剤と多分散乳剤との組み合わせを混合あるいは重層して使用することもできる。本発明に用いられる乳剤としては、前述の粒子を含有した乳剤が用いられる。ここで、本発明を実施する態様の1つとして本発明の主薬と塩化銀含有率50モル%以上の平板粒子からなる乳剤とを併用しない態様を採用することもできる。

【0186】本発明に用いられる写真乳剤は、グラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテ社刊(P.Gláf kides, Chemie et Phisique Photographique, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966)、ゼリクマン著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V.L. Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製したハロゲン化銀乳剤のいずれもが使用できる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの

組み合わせなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

【0187】乳剤調製用の反応容器にあらかじめ沈殿形成したハロゲン化銀粒子を添加する方法、米国特許第4,334,012号、同第4,301,241号、同第4,150,994号は場合により好ましい。これらは種結晶として用いることもできるし、成長用のハロゲン化銀として供給する場合も有効である。後者の場合粒子サイズの小さい乳剤を添加するのが好ましく、添加方法として一度に全量添加、複数回に分割して添加あるいは連続的に添加するなどの中から選んで用いることができる。また、表面を改質させるために種々のハロゲン組成の粒子を添加することも場合により有効である。

【0188】ハロゲン化銀粒子のハロゲン組成の大部分はごく一部分をハロゲン交換法によって変換させる方法は米国特許第3,477,852号、同第4,142,900号、欧州特許第273,429号、同第273,430号、西独公開特許第3,819,241号などに開示されており、有効な粒子形成法である。より難溶性の銀塩に変換するのに可溶性ハロゲンの溶液あるいはハロゲン化銀粒子を添加することができる。一度に変換する、複数回に分割して変換する、あるいは連続的に変換するなどの方法から選ぶことができる。

【0189】粒子成長を一定濃度、一定流速で可溶性銀塩とハロゲン塩を添加する方法以外に、英国特許第1,469,480号、米国特許第3,650,757号、同第4,242,445号に記載されているように濃度を変化させる、あるいは流速を変化させる粒子形成法は好ましい方法である。濃度を変化させる、あるいは流速を増加させることにより、供給するハロゲン化銀量を添加時間の一次関数、二次関数、あるいはより複雑な関数で変化させることができる。また必要により供給ハロゲン化銀量を減量することも場合により好ましい。さらに溶液組成の異なる複数個の可溶性銀塩を添加する、あるいは溶液組成の異なる複数個の可溶性ハロゲン塩を添加する場合に、一方を増加させ、もう一方を減少させるような添加方式も有効な方法である。

【0190】可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩の溶液を反応させる時の混合器は米国特許第2,996,287号、同第3,342,605号、同第3,415,650号、同第3,785,777号、西独公開特許第2,556,885号、同第2,555,364号に記載されている方法のなかから選んで用いることができる。

【0191】熱成を促進する目的に対してハロゲン化銀

溶剤が有用である。例えば、熟成を促進するのに過剰量のハロゲンイオンを反応器中に存在せしめることが知られている。また他の熟成剤を用いることもできる。これらの熟成剤は銀及びハロゲン化物塩を添加する前に反応器中の分散媒中に全量を配合しておくことができるし、ハロゲン化物塩、銀塩または解膠剤を加えるとともに反応器中に導入することもできる。別の変形態様として、熟成剤をハロゲン化物塩および銀塩添加段階で独立して導入することもできる。

【0192】アンモニア、チオシアン酸塩（ロダンカリ、ロダンアンモニウム等）、有機チオエーテル化合物（例えば、米国特許第3,574,628号、同第3,021,215号、同第3,057,724号、同第3,038,805号、同第4,276,374号、同第4,297,439号、同第3,704,130号、同第4,782,013号、特開昭57-104926号などに記載の化合物）、チオン化合物（例えば、特開平53-82408号、同55-77737号、米国特許第4,221,863号などに記載されている四置換チオウレアや特開昭53-144319号に記載されている化合物）や、特開昭57-202531号に記載されているハロゲン化銀粒子の成長を促進しうるメルカプト化合物、アミン化合物（例えば特開昭54-100717号等）等が挙げられる。

【0193】本発明の乳剤調整時に用いられる保護コロイドとして、およびその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

【0194】例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質、ヒドロキシセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル等のようなセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体、アラビアゴム、デキストラン、プルラン等の多糖質のような天然化合物などの糖誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体のような多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。また、米国特許第4,960,681号、特開昭62-245,260号等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち-COOMまたは-SO<sub>3</sub>M（Mは水素原子またはアルカリ金属）を有するビニルモノマーとの共重合体またはこのビニルモノマーどうし、もしくは他のビニルモノマーとの共重合体（例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、住友化学（株）製のスミカゲルL-5H）も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わせて用いることもできる。ゼラチンと上記バインダーの組み合わせも好ましい。

【0195】ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンの他、酸処理ゼラチンやカルシウムなどの含有量を減らしたいわゆる脱灰ゼラチンから選択すれば良く、組み合わせて用いることも好ましい。Bull.Soc.Sci.Photo.Japan, No.16.p30(1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いても良く、またゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。特開平1-158426号に記載の低分子量ゼラチンを用いることは平板状粒子の調製に好ましい。

【0196】熱現像感光材料の場合には、感光性ハロゲン化銀乳剤と共に有機銀塩酸化剤を用いても良いが、それを形成するのに使用しうる有機化合物としては、米国特許第4,500,626号第52~53欄に記載のベンゾトリアゾール類、脂肪酸その他の化合物がある。また米国特許第4,775,613号記載のアセチレン銀も有用である。有機銀塩は2種以上を併用してもよい。以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モル当たり、0.01~10モル、好ましくは0.01~1モルを併用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤と有機銀塩の塗布量合計は銀換算で0.05~10g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.1~4g/m<sup>2</sup>が適当である。

【0197】本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5~20°Cの範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが、2~10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3~8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが、5~10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶媒を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などの中から選ぶことができる。

【0198】本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いるときは粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみ、あるいはエピタキシャル部分にのみ、あるいは基盤粒子にのみドーブする方法も選ぶことができる。Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、La、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biなどを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加でき



る。例えば、 $\text{CdBr}_2$ 、 $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 、 $\text{K}_2\text{IrCl}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_6$ 、 $\text{K}_2\text{Ru}(\text{CN})_6$ 、などが挙げられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルの中から選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが、2種あるいは3種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0199】米国特許第3,772,031号に記載されているようなカルコゲン化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレンシアン塩、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0200】本発明のハロゲン化銀粒子はイオウ増感、セレン増感、テルル増感（これら3種はカルコゲン増感と総称される）、貴金属増感、または還元増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子内部に化学増感核を埋め込むタイプ、粒子表面から浅い位置に埋め込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、一般に好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。

【0201】本発明で好ましく実施しうる化学増感はカルコゲン増感と貴金属増感の単独またはそれらの組み合わせであり、ジェームス(T.H.James)著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年(T.H.James, The Photographic Process, 4th ed. Macmillan, 1977)67-76頁に記載されているように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャーItem12008(1974年4月)、同Item13452(1975年6月)、同Item307105(1989年11月)、米国特許第2,642,361号、同第3,297,446号、同第3,772,031号、同第3,857,711号、同第3,901,714号、同第4,266,018号、および同第3,904,415号ならびに英国特許第1,315,755号に記載されるように $\text{pAg}5\sim10$ 、 $\text{pH}5\sim8$ および温度 $30\sim80^\circ\text{C}$ においてイオウ、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれらの増感剤の複数を組み合わせ用いて行うことができる。

【0202】イオウ増感においては、不安定イオウ化合物を用い、具体的には、チオ硫酸塩（例えば、ハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、アリルチオ尿素等）、ローダニン類、

メルカプト類、チオアミド類、チオヒダントイン類、4-オキソオキサゾリジン-2-チオン類、ジあるいはポリスルフィド類、ポリチオン酸塩および元素状イオウ、ならびに米国特許第3,857,711号、同第4,266,018号および同第4,054,457号に記載されている公知のイオウ含有化合物を用いることができる。イオウ増感は貴金属増感と組み合わせて用いられる場合が多い。

【0203】本発明のハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましいイオウ増感剤量はハロゲン化銀1モル当たり $1\times10^{-7}\sim1\times10^{-3}$ モルであり、さらに好ましいのは $5\times10^{-7}\sim1\times10^{-4}$ モルである。

【0204】セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、例えば、米国特許第3,297,446号、同第3,297,447号等に記載のセレン化合物を用いることができ、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレン尿素類（例えば、N,N-ジメチルセレン尿素、テトラメチルセレン尿素等）、セレンケトン類（例えば、セレンアセトン）、セレンアミド類（例えば、セレンアセトアミド）、セレンカルボン酸およびエステル類、イソセレンシアネート類、セレナイド類（例えば、ジエチルセレナイド、トリフェニルホスフィンセレナイド）、セレンホスフェート類（例えば、トリートリルセレンホスフェート）等のセレン化合物を用いることができる。セレン増感はいオウ増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

【0205】セレン増感剤の使用量は、使用するセレン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学熱成条件等により変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8}\sim10^{-4}$ モル、好ましくは $10^{-7}\sim10^{-3}$ モル程度を用いる。

【0206】本発明で用いられるテルル増感剤としては、カナダ特許第800,958号、英国特許第1,295,462号、同第1,396,696号、特願平2-333819号、同3-131598号に記載の化合物を用いることができ、具体的なテルル増感剤としては、コロイド状テルル、テルロ尿素類（例えば、テトラメチルテルロ尿素、N-カルボキシエチル-N',N'-ジメチルテルロ尿素、N,N'-ジメチルエチレンテルロ尿素）、イソテルロシアネート類、テルロケトン類、テルロアミド類、テルロヒドラジド類、テルロエステル類、ホスフィンテルリド類（例えば、トリブチルホスフィンテルリド、ブチルジイソプロピルホスフィンテルリド）、他のテルル化合物（例えば、ポタシウムテルロシアネート、テルロペンタチオネートナトリウム塩）等が挙げられる。

【0207】テルル増感剤の使用量は、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7}\sim5\times10^{-2}$ モル、好ましくは $5\times10^{-7}\sim10^{-3}$ モル程度である。

【0208】貴金属増感においては、白金、金、パラジ

ウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレンアイド等の公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 $R_2PdX$ 、または $R_2PdX_2$ で表される。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表す。Xはハロゲン原子を表し、塩素、臭素またはヨウ素原子を表す。

【0209】具体的には、 $K_2PdCl_4$ 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 $Na_2PdCl_4$ 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 $Li_2PdCl_4$ 、 $Na_2PdCl_4$ 、または $K_2PdBr_4$ が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレンシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0210】本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル、さらに好ましくは $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルである。チオシアン化合物あるいはセレンシアン化合物の好ましい範囲は $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3}$ モルである。

【0211】本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。

【0212】ここで還元増感とはハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熱成と呼ばれるpAg1～7の低pAgの雰囲気中で成長させるあるいは、熱成させる方法、高pH熱成と呼ばれるpH8～11の高pHの雰囲気中で成長させるあるいは熱成させる方法のいずれでも選ぶことができる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

【0213】還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【0214】還元増感剤としては第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジンおよびその誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などの公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、アミノイミノメタンスルフィン酸（俗称、二酸化チオ尿素）、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルの範囲が適当である。

【0215】いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザイン

デン、アザピリダジン、アザピリミジンのとき化学増感の過程でカブリを抑制し、かつ感度を増大させるものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同第3,411,914号、同第3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」の138～143頁に記載されている。

【0216】本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物を言う。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において複製する極めて微小な銀粒子を、銀イオンにせしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀等の水に難溶な銀塩を形成してもよく、また硝酸銀等の水に易溶の銀塩を形成しても良い。銀に対する酸化剤は無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $NaBO_3 \cdot H_2O$ 、 $2NaCO_3 \cdot H_2O$ 、 $Na_2P_2O_7 \cdot H_2O$ 、 $2NaSO_4 \cdot H_2O \cdot 2H_2O$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば、 $K_2S_2O_8$ 、 $K_2C_2O_8$ 、 $K_2P_2O_8$ ）ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $K_2[Ti(O_2)(C_2O_4)] \cdot 3H_2O$ 、 $4K_2SO_4 \cdot Ti(O_2)(OH) \cdot SO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Na_2[VO(O_2)(C_2O_4)] \cdot 6H_2O$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 $KMnO_4$ ）、クロム酸塩（例えば、 $K_2CrO_7$ ）などの酸素酸塩、ヨウ素や臭素などのハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば、過ヨウ素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩などがある。

【0217】また、有機の酸化剤としては、p-キノンなどのキノン類や、過酢酸や過安息香酸などの有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシンイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0218】本発明の好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤およびキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いた後、還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0219】本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわち、チアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾー

ル類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）、メルカプトビリミジン、メルカプトトリアジン、例えばオキサゾリンチオンのようなチオケト化合物、アザインデン類、例えばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラアザインデン）、ペンタアザインデン類などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。例えば、米国特許第3, 954, 474号、同第3, 982, 947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特願昭62-47225号に記載された化合物がある。カブリ防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調整中に添加して本来のカブリを防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなどの多目的に用いることができる。

【0220】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀に緑感性、赤感性、赤外感性の感性性を持たせる場合には、感光性ハロゲン化銀乳剤をメチン色素類その他によって分光増感する。また、必要に応じて青感性乳剤に青色領域の分光増感を施してもよい。

【0221】用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキサソノール色素が含まれる。特に有用な色素はシアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核など、これらの核に脂環式炭化水素環が融合した、およびこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、すなわち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6-ヒドロキシ-6-メチル-異節環核を適用することができる。これらの核は炭素原

子上に置換されていてもよい。具体的には米国特許第4, 617, 257号、特開昭59-180, 550号、同64-13, 546号、特開平5-45, 828号、同5-45, 834号などに記載の増感色素が挙げられる。

【0222】メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリン-2, 4-ジオン核、チアゾリン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核等の5~6員異節環核を適用することができる。

【0223】これらの色素は単独に用いてもよいが、それらを組み合わせて用いてもよく、増感色素の組み合わせは特に強色増感や分光感度の波長調節の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同第3, 397, 060号、同第2, 977, 229号、同第3, 522, 052号、同第3, 527, 64号、同第3, 617, 293号、同第3, 628, 964号、同第3, 672, 898号、同第3, 679, 428号、同第3, 703, 377号、同第3, 769, 301号、同第3, 814, 609号、同第3, 837, 862号、同第4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同第1, 507, 803号、特公昭43-4, 936号、同53-12, 375号、特開昭52-110, 618号、同52-109, 925号に記載されている。

【0224】増感色素とともに、それ自身分光増感作用を持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、強色増感を示す化合物を乳剤中に含んでもよい（例えば米国特許第3, 615, 641号、特開昭63-23, 145号等に記載のもの）。

【0225】これらの増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製のいかなる段階であってもよい。

【0226】もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行われるが、米国特許第3, 628, 969号、および同第4, 225, 666号に記載されているように、化学増感剤と同時期に添加し、分光増感を化学増感と同時にすることも、特開昭58-113, 928号に記載されているように化学増感に先だて行うこともできる。また、ハロゲン化銀粒子沈殿生成の完了前に添加し、分光増感を開始することもできる。さらに米国特許第4, 183, 756号、同4, 225, 666号に従ってハロゲン化銀粒子の核形成前後でもよく、化合物の一部を化学増感前に添加し、残部を化学増感の後で添加するような分割した添加も可能である。

【0227】またこれらの増感色素や強色増感剤は、メタノールなどの有機溶媒の溶液、ゼラチンなどの分散物あるいは界面活性剤の溶液で添加すればよい。

【0228】添加量は一般にハロゲン化銀1モル当たり

111

$4 \times 10^{-3}$ ないし $8 \times 10^{-3}$ モル程度であるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ0.2~1.2 $\mu$ mの場合は約 $5 \times 10^{-3}$ ~ $2 \times 10^{-2}$ モルがより有効である。

【0229】本技術に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

【0230】これらの添加剤は、より詳しくはリサーチ\*

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄	996頁
2. 感度上昇剤		648頁右欄	
3. 分光増感剤	23~24頁	648頁右欄	996~998頁
強色増感剤		~649頁右欄	
4. 増白剤	24頁	647頁右欄	998頁
5. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25~26頁	649頁右欄 ~650頁左欄	1003頁
6. バインダー	26頁	651頁	1003~1004頁
7. 可塑剤、 潤滑剤	27頁	650頁	1006頁
8. 塗布助剤、 表面活性剤	26~27頁	650頁	1005頁左~ 1006頁右
9. スタチック 防止剤	27頁	650頁右欄	1006~ 1007頁
10. カブリ防止剤 および安定剤	24~25頁	649頁	998~1000頁
11. ステイン 防止剤	25頁右欄	650頁左~右	
12. 色素画像安定剤	25頁		
13. 硬膜剤	26頁	651頁左欄	1004右~ 1005左

【0232】硬膜剤としては上記のほかに、米国特許第4,678,739号第41欄、同第4,791,042号、特開昭59-1116,655号、同62-245,261号、同61-18,942号、特開平4-218,044号等に記載の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒドなど）、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤（N, N'-エチレンビス（ビニルスルホン）アセタミド）エタンなど）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素など）、あるいは高分子硬膜剤（特開昭62-234,157号などに記載の化合物）が挙げられる。これらの硬膜剤は、塗布されたゼラチン1gあたり0.001~1g、好ましくは0.005g~0.5gが用いられる。また添加する層は、感光材料や色素固定材料などの構成層のいずれの層でもよいし、2層以上に分割して添加してもよい。

【0233】本発明の感光材料には、接着防止、すべり性改良、非光沢面化などの目的でマット剤を用いることができる。マット剤としては二酸化ケイ素、ポリオレフ

112

\* ディスクロージャーItem 17643（1978年12月）、同Item 18176（1979年11月）および同Item 307105（1989年11月）に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめて示した。

【0231】

インまたはポリメタクリレートなどの特開昭61-88,256号（29）頁記載の化合物の他に、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズなどの特開昭63-274,944号、同63-274,952号記載の化合物がある。その他前記RD誌記載の化合物が使用できる。これらマット剤は最上層（保護層）のみならず必要に応じて下層に添加することもできる。

【0234】その他、熱現像感光材料の構成層には、熱溶剤、消泡剤、防菌剤、防霉剤、コロイダルシリカ等を含ませても良い。これらの添加剤の具体例は特開昭61-88,256号（26）~（32）頁、特開平3-11,338号、特公平2-51-51,496号等に記載されている。

【0235】本発明の感光材料の構成層には、塗布助剤、剥離性改良、滑り性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は前記RD誌、特開昭62-173,463号、同62-183,457号等に記載されてい

る。熱現像感光材料の場合には構成層に滑り性改良、帯電防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませることも好ましい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9、053号第8~17欄、特開昭61-20、944号、同62-135、836号等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。

【0236】本発明の感光材料には、公知の褪色防止剤を用いることができる。有機褪色防止剤としては、10  
1、735号のようにTg以下の熱処理を施すことで、巻き癖をつきにくくしたものを用いることができる。また、これらの支持体表面を支持体と乳剤下塗り層との接着の向上を目的に表面処理を行っても良い。本発明ではグロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理を表面処理として用いることができる。さらに公知技術第5号(1991年3月22日アズテック有限会社発行)の44~149頁に記載の支持体を用いることもできる。ポリエチレンジナフタレンジカルボキシラートなどの透明支持体やその上に透明磁性体を塗布したような支持体も用いることができる。

【0237】本発明の感光材料の構成層には、種々のカブリ防止剤または写真安定剤およびそれらのブレカーサーを使用することができる。その具体例としては前記RD誌、米国特許第5,089,378号、同第4,500,627号、同第4,614,702号、特開昭64-13,546号(7)~(9)頁、(57)~(71)頁および(81)~(97)頁、米国特許第4,775,610号、同第4,626,500号、同第4,983,494号、特開昭62-174,747号、同62-239,148号、同63-264,747号、特開平1-150,135号、同2-110,557号、同2-178,650号、RD、No. 17,643号(1978年)(24)~(25)頁等に記載の化合物が挙げられる。これらの化合物は銀1モル当たり $5 \times 10^{-6}$ ~ $1 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、さらに $1 \times 10^{-1}$ ~ $1 \times 10^{-2}$ が好ましく用いられる。

【0238】本発明に使用できる適当な支持体は、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリカーボネート類、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート類、ポリ塩

化ビニル等の合成プラスチックフィルムならびに写真用原紙、印刷用紙、バライタ紙、およびレジコート紙等の紙支持体ならびに上記プラスチックフィルムに反射層を設けた支持体、特開昭62-253,159号(29~31頁)に支持体とした記載されたものが挙げられる。前述のRD、No.17643の28頁、同No.18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No.307105の879頁に記載されたものも好ましく使用できる。これらの支持体には米国特許第4,141,735号のようにTg以下の熱処理を施すことで、巻き癖をつきにくくしたものを用いることができる。また、これらの支持体表面を支持体と乳剤下塗り層との接着の向上を目的に表面処理を行っても良い。本発明ではグロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理を表面処理として用いることができる。さらに公知技術第5号(1991年3月22日アズテック有限会社発行)の44~149頁に記載の支持体を用いることもできる。ポリエチレンジナフタレンジカルボキシラートなどの透明支持体やその上に透明磁性体を塗布したような支持体も用いることができる。

【0239】熱現像感光材料においては、現像時の処理温度および処理時間の変動に対し、常に一定の画像を得る目的で種々の現像停止剤を用いることができる。ここでいう現像停止剤とは、適性現像後、速やかに塩基を中和または塩基と反応して膜中の塩基濃度を下げ、現像を停止する化合物または銀および銀塩と相互作用して現像を抑制する化合物である。具体的には、加熱により酸を放出する酸ブレカーサー、加熱により共存する塩基と置換反応を起こす親電子化合物、または含窒素ヘテロ環化合物、メルカプト化合物およびその前駆体等が挙げられる。さらに詳しくは特開昭62-253,159号(31)~(32)頁に記載されている。

【0240】本発明の感光材料が熱現像感光材料として用いられる場合には、塩基の供給法として塩基ブレカーサーから塩基を発生する方法が好ましい。本発明で用いられる塩基ブレカーサーとしては、熱により脱炭酸する有機酸と塩基の塩、分子内求核置換反応、ロッセン転位またはベックマン転位等の反応により分解してアミン類を放出する化合物など、加熱により何らかの反応を起こして塩基を放出するもの、および電解や錯形成反応により塩基を発生する化合物が好ましく用いられる。前者の加熱により塩基を発生するタイプの塩基ブレカーサーとしては英国特許第998,959号等に記載のトリクロ酢酸の塩、さらに安定性の改良されたものとして米国特許第4,060,420号に記載の $\alpha$ -スルホニル酢酸の塩、特願昭58-55,700号に記載のプロピオール酸の塩、米国特許第4,088,496号に記載の2-カルボキシカルボアミド誘導体、塩基成分に有機塩基の他にアルカリ金属、アルカリ土類金属を用いた熱分解性酸との塩(特願昭58-69,597号)、ロッセ

ン転位を利用した特願昭58-43, 860号に記載のヒドロキサムカルバメート類、加熱によりニトリルを生成する特願昭58-31, 614号に記載のアルドキシムカルバメート類が挙げられる。その他、英国特許第998, 945号、同第2, 079, 480号、特開昭50-226, 225号、米国特許第3, 220, 846号、同第4, 514, 493号、同第4, 657, 848号および公知技術第5号(1991年3月22日、アズテック有限会社発行)55頁〜86頁等に記載の塩基ブレカサーも有用である。

【0241】本発明の感光材料に画像を露光し記録する方法としては、例えばカメラ等を用いて風景や人物などを直接撮影する方法、プリンターや引伸機等を用いてリバーサルフィルムやネガフィルムを通して露光する方法、複写機の露光装置等を用いて、原画をスリットなどを通して走査露光する方法、画像情報と電気信号を経由して発光ダイオード、各種レーザー(レーザーダイオード、ガスレーザーなど)などを発光させ走査露光する方法(特開平2-129, 625号、特願平3-338, 182号、同4-9, 388号、同4-281, 442号等に記載の方法)、画像情報をCRT、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、プラズマディスプレイなどの画像表示装置に出力し、直接または光学系を介して露光する方法などがある。

【0242】感光材料へ画像を記録する光源としては、上記のように自然光、タングステンランプ、発光ダイオード、レーザー光源、CRT光源などの米国特許第4, 500, 626号第56欄、特開平2-53, 378号、同2-54, 672号記載の光源や露光方法を用いることができる。また、非線形光学材料とレーザー光等のコヒーレントな光源を組み合わせた波長変換素子を用いて画像露光することもできる。ここで非線形光学材料とは、レーザー光のような強い光電界を与えたときに現れる分局と電界との非線形性を発現可能な材料であり、ニオブ酸リチウム、リン酸二水素カリウム(KDP)、沃素酸リチウム、BaB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>などに代表される無機化合物や、尿素誘導体、ニトロアニリン誘導体、例えば、3-メチル-4-ニトロビリジン-N-オキシド(POM)のようなニトロビリジン-N-オキシド誘導体、特開昭61-53, 462号、同62-210, 432号に記載の化合物が好ましく用いることができる。波長変換素子の形態としては、単結晶光導波路型、ファイバー型等が知られており、そのいずれもが有用である。

【0243】また、前記の画像情報はビデオカメラ、電子スチルカメラ等から得られる画像信号、日本テレビジョン信号規格(NTSC)に代表されるテレビ信号、原画をスキャナー等多数の画素に分割して得た画像信号、CG、CADで代表されるコンピューターを用いて作成された画像を利用できる。

【0244】本発明の発色現像主薬は、カラーネガ、カ

ラーネガ、カラーインスタント写真およびカラー反転用あるいは色像を形成するX-レイ感光材および製版用感光材等のすべてのハロゲン化銀感光材料に用いることができる。また、本発明の発色現像主薬はハロゲン化銀感光材料中に添加することができ、処理液中にも添加することができる。

【0245】本発明の発色現像主薬をハロゲン化銀感光材料中に添加した場合には、加熱処理あるいはアクチベーター処理により現像することができる。

10 【0246】感光材料の加熱処理は当該技術分野では公知であり、熱現像感光材料とそのプロセスについては、例えば、写真工学の基礎(1979年、コロナ社発行)の553頁〜555頁、1978年4月発行映像情報40頁、Nebletts Handbook of Photography and Reprography 7th Ed. (Van Nostrand and Reinhold Company)の32〜33頁、米国特許第3, 152, 904号、同第3, 301, 678号、同第3, 392, 020号、同第3, 457, 075号、英国特許第1, 131, 108号、同第1, 167, 777号およびリサーチ・ディスクロージャー誌1978年6月号9〜15頁(RD-17029)に記載されている。

【0247】アクチベーター処理とは、発色現像主薬を感光材料の中に内蔵させておき、発色現像主薬を含まない処理液で現像処理を行う処理方法をさしている。この場合の処理液は通常の現像処理液成分に含まれている発色現像主薬を含まないことが特徴で、その他の成分(例えばアルカリ、補助現像主薬など)を含んでいても良

30 い。アクチベーター処理については欧州特許第545, 491A1号、同第565, 165A1号などの公知文献に例示されている。本発明においては、「現像液」とは、発色現像主薬を含有した処理液や主薬を含有しない処理液(アクチベーター用)を意味している。

【0248】次に本発明においてアクチベーター処理の場合に用いられる処理素材および処理方法について詳細に説明する。本発明において、感光材料は現像(銀現像/内蔵発色現像主薬のクロス酸化)、脱銀および水洗または安定化処理される。また水洗または安定化処理後、

40 アルカリ付与などの発色増強のための処理(アルカリ処理)も施される場合がある。

【0249】本発明で感光材料を現像液を用いて現像処理する際、現像液にはハロゲン化銀の現像主薬として機能し、および/または銀現像で生じる現像主薬酸化体が感光材料中に内蔵してある発色現像主薬をクロス酸化する機能を有する化合物(補助現像主薬)を用いることが好ましい。好ましくはピラゾリドン類、ジヒドロキシベンゼン類、レダクトン類およびアミノフェノール類が用いられ、特に好ましくはピラゾリドン類が用いられる。

【0250】ピラゾリドン類としては1-フェニル-3

117

-ピラゾリドン類が好ましく、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4、4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4、4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-フェニル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-p-クロロフェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-2-ヒドロキシメチル-4、4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-2-アセチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-2-ヒドロキシメチル-5-フェニル-3-ピラゾリドン、1-(2-クロロフェニル)-4-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ピラゾリドンなどがある。

【0251】ジヒドロキシベンゼン類としては、ハイドロキノン、クロロハイドロキノン、ブロムハイドロキノン、イソプロピルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2、3-ジクロロハイドロキノン、2、5-ジクロロハイドロキノン、2、5-ジメチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノスルホン酸カリウム等がある。

【0252】レダクトン類としては、N-メチル-p-アミノフェノール、N-(β-ヒドロキシエチル)-p-アミノフェノール、N-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン、2-メチル-p-アミノフェノールなどがある。

【0253】これら化合物は通常単独で用いるが、現像およびクロス酸化活性を高めるために2種以上併用して用いることも好ましい。これら化合物の現像液中での使用量は $2.5 \times 10^{-4}$ モル/リットル～0.2モル/リットル、好ましくは0.0025モル/リットル～0.1モル/リットル、さらに好ましくは0.001モル/リットル～0.05モル/リットルである。

【0254】本発明の現像液に用いられる保恒剤としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム、ヒドロキシルアミン・硫酸塩があり、使用量としては0.1モル/リットル以下、好ましくは0.001～0.02モル/リットルの範囲で用いられる場合がある。感光材料に高塩化銀乳剤を使用する場合には、上記化合物は0.001モル/リットル以下、好ましくはまったく含有されていないこともある。

【0255】本発明では、前記ヒドロキシルアミンや亜硫酸イオンに替えて有機保恒剤を含有することが好ましい。ここで有機保恒剤とは、現像液に添加することで前記現像主薬の劣化速度を減じる有機化合物全般を指す。すなわち、現像主薬の空気などによる酸化を防止する機能を有する有機化合物類であるが、中でもヒドロキシルアミン誘導体(ヒドロキシルアミンを除く)、ヒドロキサム酸類、ヒドラジン類、フェノール類、α-ヒドロキ

118

シケトン類、α-アミノケトン類、糖類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、4級アンモニウム類、ニトロキシラジカル類、アルコール類、オキシム類、ジアミド化合物、縮環式アミン類などが特に有効な有機保恒剤である。これらは特開昭63-4235号、同63-5341号、同63-30845号、同63-21647号、同63-44655号、同63-46454号、同63-53551号、同63-43140号、同63-56654号、同63-58346号、同63-43138号、同63-146041号、同63-44657号、同63-44656号、米国特許第3,615,503号、同第2,494,903号、特公昭48-30496号などに記載されている。その他の保恒剤として特開昭57-44148号および同57-53749号に記載の各種金属類、特開昭59-180588号記載のサリチル酸類、特開昭54-3532号記載のアルカノールアミン類、特開昭56-94349号記載のポリエチレンイミン類、米国特許第3,746,544号等に記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物などを必要に応じて含有してもよい。特に特開平4-97355号631頁～632頁に記載のアルカノールアミン類および同特許627頁～630頁に記載のジアルキルヒドロキシルアミンを含有することが好ましい。さらに、ジアルキルヒドロキシルアミン類および/またはヒドラジン誘導体とアルカノールアミンとを併用して使用すること、または欧州特許第530,921A1号に記載のジアルキルヒドロキシルアミンとグリシンに代表されるα-アミノ酸を併用することも好ましい。

【0256】これらの化合物の使用量は、現像液1リットル当たり、好ましくは $1 \times 10^{-5}$ ～ $5 \times 10^{-1}$ モル、より好ましくは $1 \times 10^{-3}$ ～ $2 \times 10^{-1}$ である。

【0257】本発明において現像液中に塩素イオン、臭素イオンやヨウ素イオンなどのハロゲンイオンが含有される。特に高塩化銀乳剤を使用する場合には、塩素イオンを $3.5 \times 10^{-3}$ ～ $3.0 \times 10^{-1}$ モル/リットル含有することが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-3}$ ～ $2 \times 10^{-1}$ モル/リットルであり、および/または臭素イオンを $0.5 \times 10^{-3}$ ～ $1.0 \times 10^{-1}$ モル/リットル含有することが好ましく、より好ましくは $3.0 \times 10^{-3}$ ～ $5 \times 10^{-1}$ モル/リットルである。ここでハライドは現像液中に直接添加されても良く、現像処理中に感光材料から現像液中に溶出してよい。

【0258】現像液に添加される場合、供給物質としてそれぞれのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、リチウム塩、マグネシウム塩が挙げられる。

【0259】感光材料から溶出する場合に、主にハロゲン化銀乳剤から供給されるが、乳剤以外から供給されてもよい。

【0260】本発明に使用される現像液は、好ましくはpH8～13、より好ましくは9～12である。上記p

Hを保持するために、各種緩衝液を用いることが好ましい。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ほう酸塩、四ほう酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシン塩、N、N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3、4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシルアミノメタン塩、リシン塩等を用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ほう酸塩、ヒドロキシ安息香酸は溶解性やpH9.0以上のpH領域での緩衝能に優れ、現像液に添加しても写真性能面への悪影響がなく、これら緩衝液を用いることが好ましい。

【0261】これらの緩衝剤の具体例としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸カリウム、リン酸三カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二ナトリウム、ほう酸カリウム、ほう酸ナトリウム、四ほう酸ナトリウム、四ほう酸カリウム、o-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができる。該緩衝剤の現像液への添加量は0.05モル/リットル以上であることが好ましく、特に0.1モル〜0.4モル/リットルであることが特に好ましい。

【0262】その他、現像液中にはカルシウムやマグネシウムの沈殿防止剤として、あるいは現像液の安定性向上のために、各種キレート剤を用いることができる。例えば、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N、N、N'-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N、N、N'、N'-テトラメチレンスルホン酸、1, 2-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、1, 2-ジヒドロキシベンゼン-4, 6-ジスルホン酸およびそれらのアルカリ金属塩が挙げられる。これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用してもよい。これらのキレート剤の添加量は、現像液中の金属イオンを隠蔽するのに十分な量あればよく、例えば1リットル当たり0.1g〜10g程度である。

【0263】本発明においては、必要に応じて任意のカブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては、塩化ナトリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウムのようなアルカリ金属ハロゲン化合物および含窒素ヘテロ環化合物が用いられる。含窒素ヘテロ環化合物としては、例えば、ベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロインダゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザイン

ドリジン、アデニン、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールまたはその誘導体を代表例として挙げることができる。含窒素ヘテロ環の添加量は、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル/リットル、好ましくは $2.5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル/リットルである。

【0264】現像液には、必要により任意の現像促進剤を添加できる。現像促進剤としては、特公昭37-16088号、同37-5987号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号および米国特許第3, 813, 247号等に表されるチオエーテル系化合物、特開昭52-49829号および同50-15554号に表されるp-フェニレンジアミン系化合物、特開昭50-137726号、特公昭44-30074号、特開昭56-156826号および同52-43429号等に表される4級アンモニウム塩、米国特許第2, 494, 903号、同3, 128, 182号、同4, 230, 796号、同3, 253, 919号、特公昭41-11431号、米国特許第2, 482, 546号、同2, 596, 926号および同3, 582, 346号等に記載のアミン系化合物、特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許第3, 532, 501号等に表されるポリアルキレンオキサイド、イミダゾール類を必要に応じて添加することができる。

【0265】現像液には、蛍光増白剤を含有することが好ましい。特に4, 4-ジアミノ-2, 2'-ジスルホスチルベン系化合物を用いるのが好ましい。具体的には、市販の蛍光増白剤、例えば「染色ノート第19版」165頁〜168頁に記載の化合物や、特開平4-242943号3頁〜7頁に記載の化合物を使用することができる。添加量は0.1g〜10g/リットル、好ましくは0.5g〜5g/リットルである。

【0266】本発明に適用される現像液の処理温度は20〜50℃、好ましくは30〜45℃である。処理時間は5秒〜2分、好ましくは10秒〜1分である。補充量は少ない方が好ましいが、感光材料1m<sup>2</sup>当たり15〜600ml、好ましくは25〜200ml、さらに好ましくは35〜100mlである。

【0267】本発明の感光材料は、加熱現像のための加熱手段として導電性の発熱体層を有する形態であってもよい。この場合の発熱要素には、特開昭61-145, 544号等に記載のものを利用できる。熱現像工程での加熱温度は、約65℃〜180℃であり、好ましくは約70℃〜180℃であり、約75℃〜180℃であり、特に好ましくは80℃〜150℃であり、さらに好ましくは80℃〜135℃である。加熱時間は好ましくは0.1秒〜120秒であり、より好ましくは0.1秒〜60秒であり、特に好ましくは0.1秒〜30秒である。

【0268】現像工程における加熱方法としては、加熱されたブロックやプレートに接触させたり、熱板、ホッ



トブレッサー、熱ローラー、熱ドラム、ハロゲンランプヒーター、赤外および遠赤外ランプヒーターなどに接触させたり、高温の雰囲気中を通過させる方法などがある。熱現像感光材料と色素固定材料を重ね合わせる方法は特開昭 62-253, 159号、同 61-147, 244号(27)頁記載の方法が適用できる。

【0269】現像の後は脱銀処理を行うことができる。脱銀処理には、定着処理する場合と漂白および定着処理する場合がある。漂白および定着する場合、漂白処理と定着処理を個別に行ってもよいし、同時におこなってもよい(漂白定着処理)。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、または漂白定着処理後に漂白定着することも目的に応じて任意に実施できる。また現像の後に脱銀処理を施さず、安定化処理し、銀塩や色像を安定化処理することも場合によっては好ましい。

【0270】漂白液や漂白定着液に用いられる漂白剤としては、例えば鉄(III)、コバルト(III)、クロム(IV)、銅(II)等の多価金属の化合物、過酸類、キノン類やニトロ化合物等が挙げられる。代表的な化合物としては、塩化鉄、フェリシアン化合物、重クロム酸塩、鉄(III)の有機錯塩(例えば、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサジエミン四酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、メチルイミノ二酢酸および特開平 4-365036号5頁~17頁に記載のアミノポリカルボン酸類と金属塩)、過硫酸塩、過マンガン酸塩、臭素酸塩、過酸化水素およびその放出化合物(過炭酸や過ほう酸など)、ニトロベンゼン類等を挙げることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸(III)錯塩、1,3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)錯塩のアミノポリカルボン酸鉄(III)や過酸化水素、過硫酸塩等は迅速処理および環境汚染防止の観点から好ましい。これらのアミノポリカルボン酸鉄(III)を用いた漂白液または漂白定着液のpHは3~8で用いられ、好ましくは5~7である。過硫酸塩や過酸化水素を用いた漂白液のpHは4~11で用いられ、好ましくは5~10である。

【0271】漂白液、漂白定着液およびそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例としては、米国特許第3,893,856号、西独特許第1,290,812号、特開昭 53-95630号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフィド結合を有する化合物；特開昭 50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体、米国特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体、特開昭 58-16235号に記載のヨウ化物塩、西独特許第2,748,430号に記載のポリオキシエチレン化合物、特公昭 45-9936号記載のポリアミン化合物、臭化物イオン等が使用できる。中でもメ

ルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が、促進効果が大きく好ましい。撮影用のカラー感光材料を脱銀する場合に、これらの漂白促進剤は特に有効である。

【0272】過硫酸漂白の促進剤に関しては、特開平 6-214365号(欧州特許第0602600A1号)記載の鉄(III)イオンと2-ピリジンカルボン酸または2,6-ピリジンジカルボン酸の錯塩が有効である。また過酸化水素漂白の促進剤に関しては、特公昭 61-16067号、同 61-19024号に記載の有機酸の金属塩が有効である。

【0273】漂白液、漂白定着液や定着液には、臭化アンモニウムや塩化アンモニウムのような再ハロゲン化剤、硝酸アンモニウム、酢酸、ほう酸、クエン酸またはその塩、酒石酸またはその塩、こはく酸またはその塩、イミダゾール等のようなpH緩衝剤、硫酸アンモニウムのような金属腐食防止剤など公知の添加剤を用いることができる。特に漂白ステインを防止するためにも有機酸を含有させることが好ましい。有機酸としては、酸解離定数(pKa)が2~7である化合物で、具体的には酢酸、こはく酸、クエン酸、プロピオン酸などが好ましい。

【0274】定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としては、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオ尿素類、多量のヨウ化物塩および特開平 4-365037号11頁~21頁と同 5-66540号1088頁~1092頁に記載のスルフィド基を有する含窒素ヘテロ環系化合物、メソイオン系化合物、チオエーテル系化合物を挙げることができる。この中でもチオ硫酸塩の使用が一般的であり、チオ硫酸アンモニウムが最も広範囲に使用される。またチオ硫酸塩とチオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素、メソイオン化合物などとの併用も好ましい。

【0275】定着液や漂白定着液の保恒剤としては亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第294769A号に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。さらに定着液、漂白液や漂白定着液には液の安定化の目的で各種アミノポリカルボン酸や有機ホスホン酸類(例えば、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、N,N,N',N'-エチレンジアミンテトラホスホン酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸)やすす酸ナトリウムの添加が好ましい。

【0276】定着液や漂白定着液には、さらに各種の蛍光増白剤、消泡剤、界面活性剤、ポリビニルピロリドン、メタノール等を含有させることができる。

【0277】脱銀工程の処理温度は20~50℃、好ましくは30~45℃である。処理時間は5秒~2分、好ましくは5秒~1分である。補充量は少ない方が好ましいが、感光材料1m<sup>2</sup>当たり15~600ml、好ましくは25~200ml、さらに好ましくは35~100

mlである。蒸発分量を水で補う程度で、無補充で処理することも好ましい。

【0278】本発明の感光材料は、脱銀処理後に水洗工程を経るのが一般的である。安定化処理を施した場合には、水洗工程を省いてもよい。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の方法や特開昭58-127926号、同58-137837号、同58-140741号に記載の公知の方法すべて用いることができる。また、撮影用カラー感光材料の処理に代表される色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を最終浴として使用するような水洗-安定化工程を行ってもよい。

【0279】水洗液および安定化液には、亜硫酸塩、無機リン酸、ポリアミノカルボン酸、有機アミノホスホン酸のような硬水軟化剤、Mg塩、Al塩、Bi塩のような金属塩、界面活性剤、硬膜剤、pH緩衝剤、蛍光増白剤、含窒素ヘテロ環化合物のような銀塩形成剤などを使用できる。安定化液の色素安定化剤としては、ホルマリンやグルタルアルデヒドなどのアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸付加物などを挙げることができる。

【0280】水洗や安定化液のpHは4~9であり、好ましくは5~8である。処理温度は15~45℃であり、好ましくは25~40℃である。処理時間は5秒~2分、好ましくは5秒~40秒である。上記水洗および/または安定化液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用できる。

【0281】水洗水および/または安定化液量は種々の条件によって広範囲に設定しうるが、補充量は感光材料1m<sup>2</sup>当たり15~360mlが好ましく、25~120mlがさらに好ましい。この補充水量の低減のために、複数のタンクを用い、多段向流方式で実施することが好ましい。特に、2~5のタンクを用いることが好ましい。これらの水量を低減した場合に起こるバクテリアの繁殖や生成した浮遊物の感光材料への付着汚染を防止するために、特開昭57-8542号に記載のイソシアゾン化合物やサイヤベンタゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の殺菌剤、その他のベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防黴剤の化学」(1986年、三共出版)、衛生防黴学会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」(1982年、工業技術会)、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」(1986年)に記載の殺菌剤を用いることができる。また、特開昭62-288838号に記載のMgやCaイオンを低減する方法も特に好ましく用いられる。

【0282】本発明においては、節水のためにオーバーフロー液やタンク内液を逆浸透膜で処理した水を利用できる。例えば、逆浸透による処理は、多段向流水洗および/または安定化の第2タンク以降の水に対して行うの

が好ましい。具体的には2タンク構成の場合には第2タンク、4タンク構成の場合には第3または第4タンク内の水を逆浸透膜で処理し、透過水を第1タンク(逆浸透膜処理のために水を採取したタンク)またはその後位置する水洗および/または安定化タンクに戻して使用される。濃縮された液は、上記同一タンクよりも上流側のタンクに戻され、さらに脱銀浴に戻すことも一つの対応である。

【0283】逆浸透膜の材質としては酢酸セルロース、架橋ポリアミド、ポリエーテル、ポリスルホン、ポリアクリル酸、ポリビニレンカーボネート等を使用できる。これらの膜の使用における送液圧力は、好ましくは2~10Kg/cm<sup>2</sup>、特に好ましくは3~7Kg/cm<sup>2</sup>である。

【0284】本発明においては、攪拌はできるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号、同62-183461号に記載の感光材料の乳剤面に処理液のジェット噴流を衝突させる方法、特開昭62-183461号の回転手段を用いて攪拌効率を上げる方法、さらには液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによって攪拌効果を向上させる方法や、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、現像液、漂白液、漂白定着液、安定化液、水洗いずれにおいても有用である。これらの方法は、液中の有効成分の感光材料中への供給や感光材料の不要成分の拡散を促進する点で有効である。

【0285】本発明においては、いずれの浴の液開口率〔空気接触面積(cm<sup>2</sup>)/液体積(cm<sup>3</sup>)〕がいかなる状態でも優れた性能を示すが、液成分の安定性の点から液開口率としては0~0.1cm<sup>-1</sup>が好ましい。連続処理においては、実用的にも0.001cm<sup>-1</sup>~0.05cm<sup>-1</sup>が好ましく、さらに好ましくは0.002~0.03cm<sup>-1</sup>である。

【0286】本発明の感光材料に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持ち込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は、各工程の処理時間の短縮や処理補充量の低減に有効である。また処理時間の短縮のためにはクロスオーバー時間(空中時間)を短くすることが好ましく、例えば特開平4-86659号の図4、5または図6および特開平5-66540号の図4または図5に記載の各処理間を遮蔽効果のあるブレードを介して搬送する方法が好ましい。また、連続処理で各処理液が蒸発により濃縮する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。

【0287】本発明における工程の処理時間とは、ある

工程での感光材料の処理が開始してから次の工程での処理が開始されるまでの所要時間を意味する。自動現像機での実際の処理時間は通常線速度と処理浴の容量によって決まるが、本発明では線速度の目安として500~4000mm/分が挙げられる。特に小型現像機の場合には500~2500mm/分が好ましい。全処理工程つまり、現像工程から乾燥工程までの処理時間は360秒以下が好ましく、120秒以下がさらに好ましく、特に90~30秒で使用することが好ましい。ここで処理時間とは、感光材料が現像液に浸漬してから、処理機乾燥部

【0288】

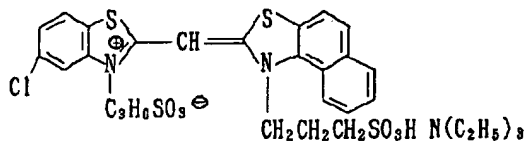
【実施例】以下に、実施例を使って本発明を具体的に説明するが、もちろん本発明はこれに限定されるものではない。

【0289】実施例1

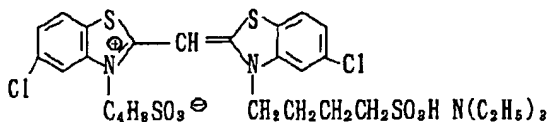
ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗り層を設け、さらに2種の写真構成層を塗布して、以下に表す2層構成の印画紙

(100)を作製した。塗布液は以下のようにして調製した。  
【0290】(第一層塗布液)カプラー(C-21)2.4g、発色現像主薬(EXCD-1)16.8g、溶媒(Solv-1)80gを酢酸エチルに溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム\*

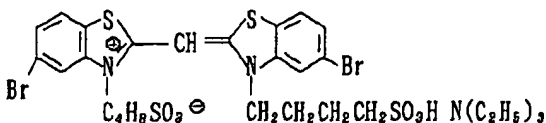
増感色素A



増感色素B



増感色素C



【0293】(層構成)以下に各層の組成を示す。数字は塗布量(g/m<sup>2</sup>)を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を示す。

【0294】支持体

第一層

\*およびクエン酸を含む16%ゼラチン溶液に乳化分散させて乳化分散物Aを調製した。一方、塩臭化銀乳剤A(立方体、平均粒子サイズ0.88μmの大サイズ乳剤と0.70μmの小サイズ乳剤との3:7混合物(銀モル比))。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.08と0.10、各サイズ乳剤とも臭化銀0.3モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)を調製した。この乳剤には下記に示す青感性増感色素A、B、Cが銀1モル当たり大サイズ乳剤に対しては、それぞれ1.4×10<sup>-4</sup>モル、また小サイズ乳剤に対しては、それぞれ1.7×10<sup>-4</sup>モル添加されている。また、この乳剤の化学熟成はイオウ増感剤と金増感剤を添加して行った。前記の乳化分散物Aとこの塩臭化銀乳剤Aとを混合溶解し、以下に示す組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は銀換算塗布量を示す。

【0291】第二層の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬膜剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。また、各層にCpd-2、Cpd-3、Cpd-4およびCpd-5をそれぞれ全量が15.0mg/m<sup>2</sup>、60.01mg/m<sup>2</sup>、50.0mg/m<sup>2</sup>および10.0mg/m<sup>2</sup>になるように添加した。第一層の塩臭化銀乳剤には下記の分光増感色素を用いた。

【0292】

【化66】

\*ポリエチレンラミネート紙

(第一層側のポリエチレンに白色含量(TiO<sub>2</sub>)と青味染料(群青)を含む)

※ 【0295】

127

128

前記の臭化銀乳剤A	0.20
ゼラチン	1.50
イエローカブラー(C-21)	0.22
発色現像主薬(EXCD-1)	0.17
溶媒(Solv-1)	0.80

【0296】

## 第二層(保護層)

ゼラチン	1.01
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体(変性度17%)	0.04
流動パラフィン	0.02
界面活性剤(Cpd-1)	0.01

【0297】第一層の塗布液中のカブラー、発色現像主薬を表1に示したカブラー、発色現像主薬に等モルで置き換えた以外は試料(100)の作製と全く同様にして試料(101)~(120)を作製した。

【0298】また、第一層の塗布液中の塩臭化銀乳剤Aを以下に示す塩臭化銀乳剤Bに等銀量で置き換え、カブラーと発色現像主薬を表2に示すカブラーと発色現像主薬に等モルで置き換えた以外は試料(100)とまったく同様にして、試料(200~(220)を作製した。

また、分散媒としてSolv-2を用いた。

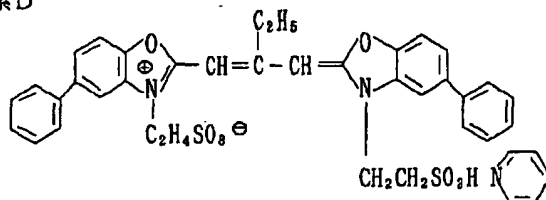
\*【0299】塩臭化銀乳剤B：立方体、平均粒子サイズ0.55 $\mu$ mの大サイズ乳剤と、0.39 $\mu$ mの小サイズ乳剤との1:3混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.10と0.08であり、各サイズ乳剤ともAgBr0.8モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に含有させた。

【0300】塩臭化銀乳剤Bには下記の分光増感色素をそれぞれ用いた。

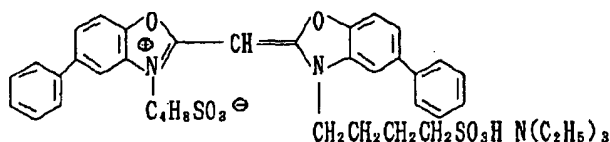
【0301】

\*【化67】

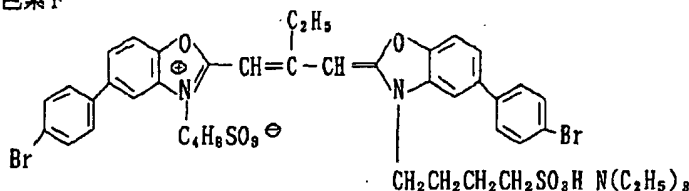
## 増感色素D



## 増感色素E



## 増感色素F



【0302】(増感色素Dをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては3.0 $\times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対しては3.6 $\times 10^{-4}$ モル、また増感色素Eをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては4.0 $\times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対しては7.0 $\times 10^{-4}$ モル、また増感色素Fをハロゲン化銀1モル

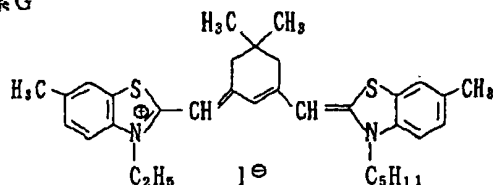
当たり、大サイズ乳剤に対しては2.0 $\times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対しては2.8 $\times 10^{-4}$ モル添加した。)

【0303】また、第一層の塗布液中の塩臭化銀乳剤Aを以下に示す塩臭化銀乳剤Cに等銀量で置き換え、カブラーと発色現像主薬とを表3に示すカブラーと発色現像

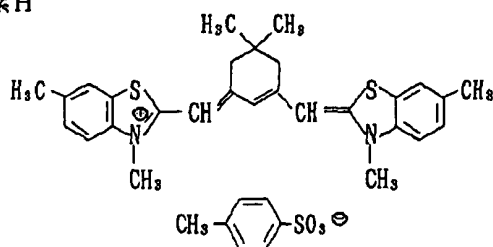
主薬に等モルで置き換えた以外は試料(100)とまったく同様にして、試料(300)~(320)を作製した。

塩臭化銀乳剤C：立方体、平均粒子サイズ0.5 $\mu$ mの大サイズ乳剤と、0.41 $\mu$ mの小サイズ乳剤との1：4混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数は0.09と0.11、各サイズ乳剤ともAgBr 0.8\*

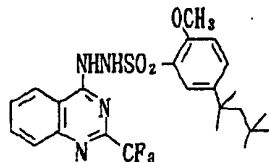
#### 増感色素G



#### 増感色素H



【0306】(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては各々 $5.0 \times 10^{-3}$ モル、また小サイズ乳剤に対しては $8.0 \times 10^{-3}$ モル添加した。) ※  
(ExCD-1)



(欧州特許第545,491A1号記載の化合物)

【0308】

【化70】

\*モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含

【0304】塩臭化銀Cには下記の分光増感色素をそれぞれ用いた。

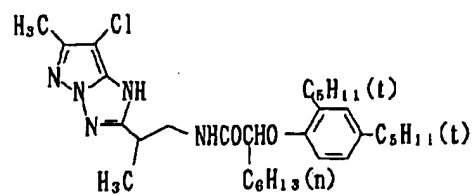
【0305】

【化68】

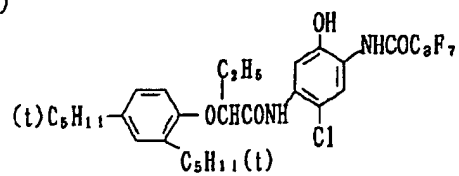
※【0307】

【化69】

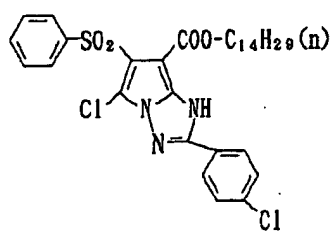
131  
(C-21)



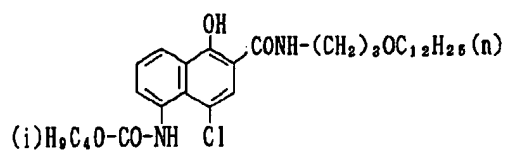
(C-40)



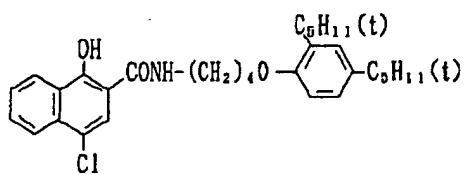
(C-47)



(C-43)



(C-41)

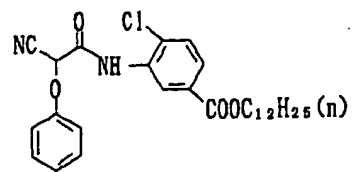


[0309]

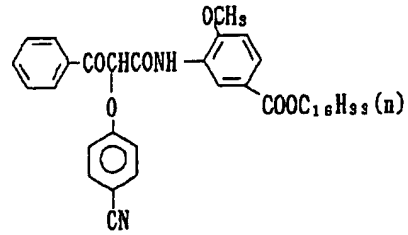
[化71]

133

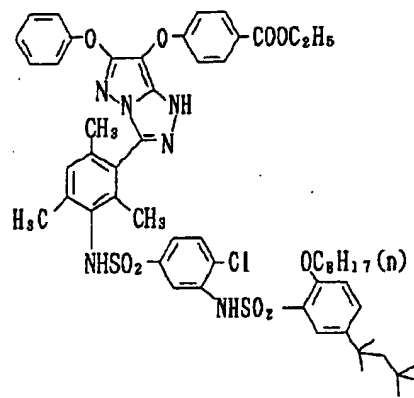
(C-2)



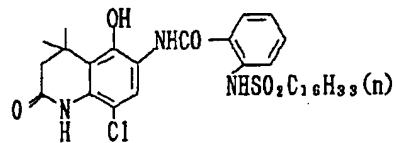
(C-77)



(C-27)



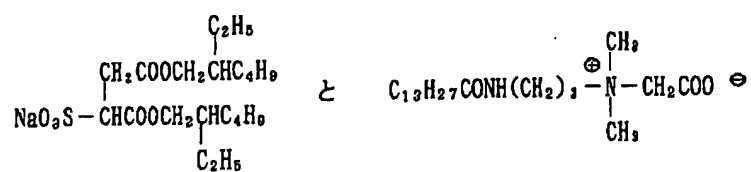
(C-56)



[0310]

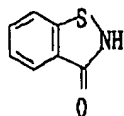
[化72]

(Cpd-1) 界面活性剤

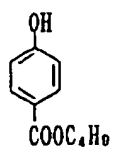


の 7 : 3 混合物 (重量比)

(Cpd-2) 防腐剤



(Cpd-3) 防腐剤

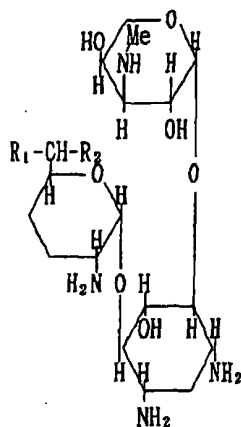


【0311】

【化73】



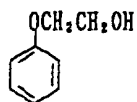
## (Cpd-4) 防腐剤



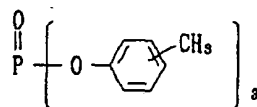
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
a	-Me	-NHMe
b	-Me	-NH <sub>2</sub>
c	-H	-NH <sub>2</sub>
d	-H	-NHMe

a、b、c、dの1:1:1:1混合物

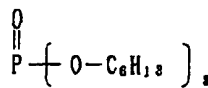
## (Cpd-5) 防腐剤



## (Solv-1) 溶媒



## (Solv-2) 溶媒



【0312】富士フイルム株式会社製FVH型感光計  
(光源の色温度3200°K)を使用して上記のように  
作製した試料(100)～(120)に対してはセンシ  
トメトリー用青色フィルターで、試料(200)～(2  
20)に対してはセンシトメトリー用緑色フィルタ  
ーで、試料(300)～(320)に対してはセンシトメ  
トリー用赤色フィルターで階調露光を与えた。

\*の処理工程にて処理を行った。

30 処理工程	温度	時間
現像	40° C	15秒
漂白定着	40° C	45秒
リンス	室温	45秒
アルカリ処理	室温	30秒

【0314】

【0313】露光後の試料を下記の処理液を用い、下記\*

(現像液)

水	800ml
リン酸カリウム	40g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	10g
KCl	5g
ヒドロキシエチリデン-1,1-ジスルホン酸(30%)	4ml
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン	1g
水を加えて	1000ml
pH(25° C/水酸化カリウムにて)	12.0

【0315】

(漂白定着液)

水 600ml  
 チオ硫酸アンモニウム (700g/リットル) 93ml  
 亜硫酸アンモニウム 40ml  
 エチレンジアミン四酢酸鉄 (III) アンモニウム 55g  
 エチレンジアミン四酢酸 2g  
 硝酸 (67%) 30g  
 水を加えて 1000ml  
 pH (25°C/酢酸及びアンモニア水にて) 5.8

【0316】

(リンス液)

塩素化イソシアヌール酸ナトリウム 0.02g  
 脱イオン水 (導電率5 $\mu$ S/cm以下) 1000ml  
 pH 6.5

【0317】

(アルカリ処理液)

水 800ml  
 炭酸カリウム 30g  
 水を加えて 1000ml  
 pH (25°C/硫酸にて) 10.0

【0318】処理後のサンプルの最大発色濃度部を試料 \*それぞれ表1、表2、表3に示す。  
 (100)~(120)に対しては、青色光、試料(2) 【0319】  
 00)~(220)に対しては緑色光、試料(300) 【表1】  
 ~ (320)に対しては赤色光にて測定した。結果をそ\*

表1

試料No	カプラー	発色現像主薬	Dmax	備考
100	C-21	ExCD-1	0.16	比較例
101	"	(57)	0.36	本発明
102	"	(44)	0.60	"
103	"	(46)	0.62	"
104	"	(36)	0.76	"
105	"	(38)	0.72	"
106	"	(52)	0.32	"
107	"	(14)	0.39	"
108	"	(13)	0.56	"
109	"	(3)	0.66	"
110	"	(2)	0.68	"
111	"	(1)	0.78	"
112	"	(24)	0.33	"
113	C-2	ExCD-1	0.14	比較例
114	"	(1)	1.02	本発明
115	"	(36)	1.05	"
116	"	(71)	0.92	"
117	C-77	ExCD-1	0.16	比較例
118	"	(1)	0.80	本発明
119	"	(36)	0.85	"
120	"	(73)	0.81	"

【0320】

【表2】

表2

試料No	カプラー	発色現像主薬	Dmax	備考
200	C-40	ExCD-1	0.21	比較例
201	"	(57)	0.49	本発明
202	"	(44)	1.09	"
203	"	(46)	1.04	"
204	"	(36)	1.37	"
205	"	(38)	1.30	"
206	"	(52)	0.43	"
207	C-47	ExCD-1	0.20	比較例
208	"	(14)	0.47	本発明
209	"	(13)	0.71	"
210	"	(3)	1.28	"
211	"	(2)	1.33	"
212	"	(1)	1.38	"
213	"	(24)	0.41	"
214	C-27	ExCD-1	0.20	比較例
215	"	(1)	1.45	本発明
216	"	(66)	1.41	"
217	"	(75)	1.35	"
218	C-56	ExCD-1	0.18	比較例
219	"	(36)	1.52	本発明
220	"	(70)	1.36	"

【0321】

\* \* 【表3】

表3

試料No	カプラー	発色現像主薬	Dmax	備考
300	C-43	ExCD-1	0.18	比較例
301	"	(57)	0.49	本発明
302	"	(44)	0.99	"
303	"	(48)	1.01	"
304	"	(36)	1.46	"
305	"	(38)	1.45	"
306	"	(52)	0.39	"
307	C-41	ExCD-1	0.17	比較例
308	"	(14)	0.52	本発明
309	"	(13)	0.70	"
310	"	(3)	1.44	"
311	"	(2)	1.47	"
312	"	(1)	1.49	"
313	"	(24)	0.38	"
314	C-43	(71)	1.47	本発明
315	"	(74)	1.52	"
316	"	(66)	1.53	"
317	"	(68)	1.58	"
318	"	(69)	1.50	"
319	"	(76)	1.41	"
320	"	(80)	1.57	"

【0322】表1、表2、表3から明らかなように、本発明の発色現像主薬は比較用発色現像主薬に比べ高い発色濃度を示すことがわかる。また、一般式(V)で表さ

れる発色現像主薬(1)、(2)、(3)、一般式(V)で表される発色現像主薬(36)、(38)が特に高い発色性を示した。

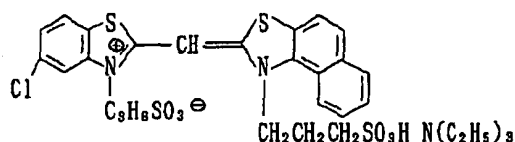
## 【0323】実施例2

ポリエチレンで両面をラミネートした紙支持体表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗り層を設け、さらに種々の写真構成層を塗布して、以下に示す層構成の多層カラー印画紙(400)を作製した。塗布液は以下のようにして調製した。

## 第一層塗布液

イエローカブラー(C-21) 22.4g、発色現像主薬(EXCD-1) 16.8g、溶媒(Solvent) 80gを酢酸エチルに溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびクエン酸を含む16%ゼラチン溶液に乳化分散させて、乳化分散液Aを調製した。一方、塩臭化銀乳剤A(立方体、平均粒子サイズ0.88 $\mu$ mの大サイズ乳剤と0.70 $\mu$ mの小サイズ乳剤との3:7混合物(銀モル比))。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.08と0.10、各サイズ乳剤とも臭化銀0.3モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)を調製した。この乳剤には下記に示す青感性増感色素A、B、Cが銀1モル\*20

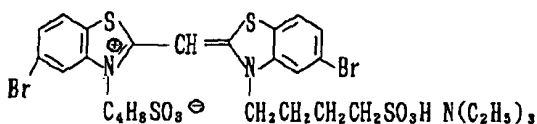
## 増感色素A



## 増感色素B



## 増感色素C



【0326】(緑感性乳剤層)

【0327】

\* 当たり大サイズ乳剤に対しては、それぞれ1.4 $\times$ 10<sup>-4</sup>モル、また小サイズ乳剤に対しては、それぞれ1.7 $\times$ 10<sup>-4</sup>モル添加されている。また、この乳剤の化学熱成はイオウ増感剤と金増感剤を添加して行った。前記の乳化分散物Aとこの塩臭化銀乳剤Aとを混合溶解し、以下に示す組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は銀換算塗布量を示す。

【0324】第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬膜剤としては1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。また、各層にCpd-2、Cpd-3、Cpd-4およびCpd-5をそれぞれ全量が15.0mg/m<sup>2</sup>、60.0mg/m<sup>2</sup>、50.0mg/m<sup>2</sup> および10.0mg/m<sup>2</sup> となるように添加した。各層感光性乳剤層の塩臭化銀乳剤には下記の分光増感色素をそれぞれ用いた。

(青感性乳剤層)

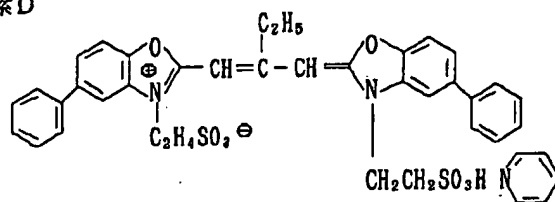
【0325】

【化74】

40 【化75】

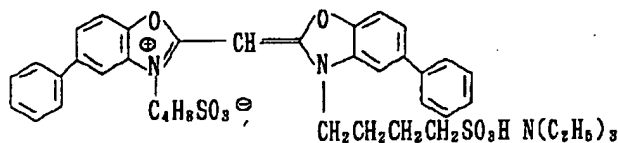
145

増感色素D

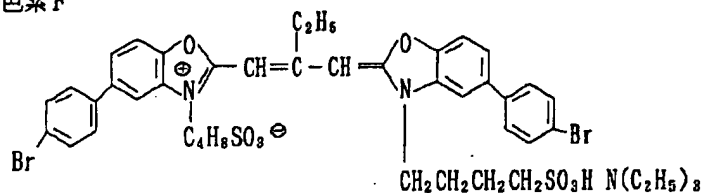


146

増感色素E



増感色素F



【0328】(増感色素Dをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては $3.0 \times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対しては $3.6 \times 10^{-4}$ モル、また増感色素Eをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては $4.0 \times 10^{-5}$ モル、小サイズ乳剤に対しては $7.0 \times 10^{-5}$ モル、また増感色素Fをハロゲン化銀1モル当\*

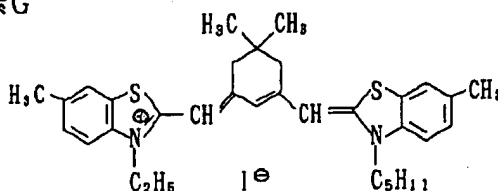
たり、大サイズ乳剤に対しては $2.0 \times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対しては $2.8 \times 10^{-4}$ モル添加した。)

【0329】(赤感性乳剤層)

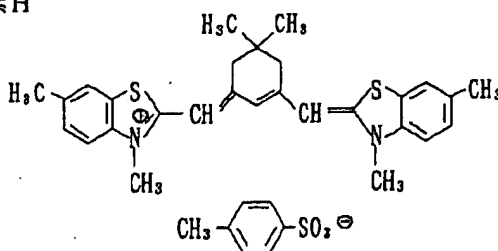
【0330】

【化76】

増感色素G



増感色素H

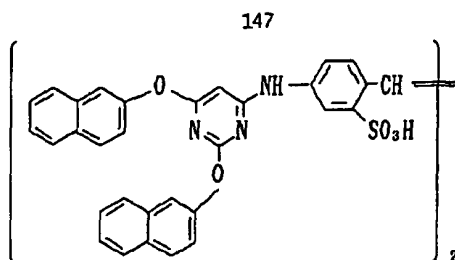


【0331】(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては各々 $5.0 \times 10^{-5}$ モル、また小サイズ乳剤に対しては $8.0 \times 10^{-5}$ モル添加した。)

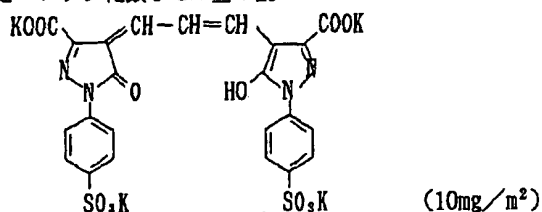
【化77】

【0332】さらに、下記の化合物をハロゲン化銀1モル当たり $2.6 \times 10^{-2}$ モル添加した。

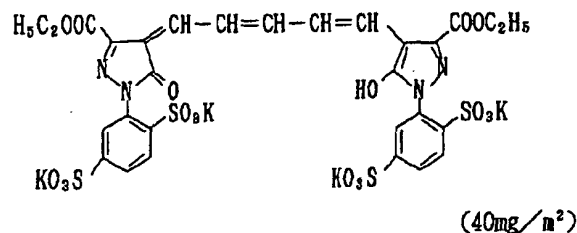
【0333】



【0334】また、青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層に対し、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モル当\*10



および



【0336】(層構成)以下に各層の組成を示す。数字は塗布量(g/m<sup>2</sup>)を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

【0337】支持体

第一層(青感性乳剤層)

前記の塩化銀乳剤A	0.40
ゼラチン	3.00
イエローカブラー(C-21)	0.45
発色現像主薬(EXCD-1)	0.34
溶媒(Solv-1)	1.60

【0339】

第二層(混色防止層)

ゼラチン	1.09
混色防止剤(Cpd-6)	0.11
溶媒(Solv-1)	0.19
溶媒(Solv-3)	0.07
溶媒(Solv-4)	0.25
溶媒(Solv-5)	0.09

【0340】

第三層(緑感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤：立方体、平均粒子サイズ0.55μmの大サイズ乳剤と、0.39μmの小サイズ乳剤との1:3混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.10と0.08、各サイズ乳剤ともAgBr0.8モル%を

※たり3.5×10<sup>-4</sup>モル、3.0×10<sup>-4</sup>モル、2.5×10<sup>-4</sup>モル添加した。また、青感性乳剤層と緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり、1×10<sup>-4</sup>モルと2×10<sup>-4</sup>モル添加した。また、イラジエーション防止のために、乳剤層に下記の染料(カッコ内は塗布量を表す。)を添加した。

【0335】

【化78】

※ポリエチレンラミネート紙

【第一層側のポリエチレンに白色含量(TiO<sub>2</sub>)と青味染料(群青)を含む】

※ 【0338】

塩化銀を基体とする粒子表面の一部に含有させた。

【0341】

第四層（混色防止層）

	0.20
ゼラチン	1.50
マゼンタカブラー（C-40）	0.26
発色現像主薬（EXCD-1）	0.17
溶媒（Solv-2）	0.80
第四層（混色防止層）	
ゼラチン	0.77
混色防止剤（Cpd-6）	0.08
溶媒（Solv-1）	0.14
溶媒（Solv-3）	0.05
溶媒（Solv-4）	0.14
溶媒（Solv-5）	0.06

【0342】

第五層（赤感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤：立方体、平均粒子サイズ $0.5\mu\text{m}$ の大サイズ乳剤と、 $0.41\mu\text{m}$ の小サイズ乳剤との1：4混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数は0.09と0.11、各サイズ乳剤ともAgBr 0.8モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。

	0.20
ゼラチン	0.15
シアンカブラー（C-43）	0.22
発色現像主薬（EXCD-1）	0.17
溶媒（Solv-1）	0.18

【0343】

第六層（紫外線吸収層）

ゼラチン	0.64
紫外線吸収剤（UV-1）	0.39
色像安定剤（Cpd-7）	0.05
溶媒（Solv-6）	0.05

【0344】

第七層（保護層）

ゼラチン	1.01
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体（変性度17%）	0.04
流動パラフィン	0.02
界面活性剤（Cpd-1）	0.01

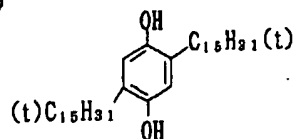
【0345】

【化79】

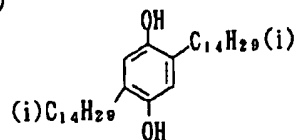
151

(Cpd-6) 混色防止剂

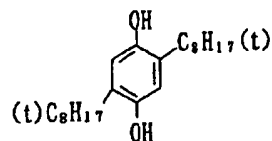
(1)



(2)

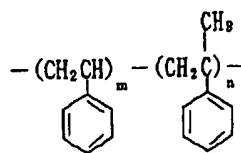


(3)



(1):(2):(3) = 1 : 1 : 1 混合物 (重量比)

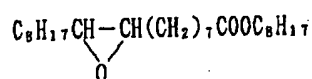
(Cpd-7) 色像安定化剂



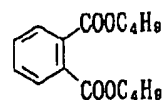
数平均分子量 600

m/n = 9/1

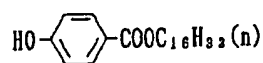
(Solv-3) 溶媒



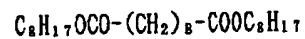
(Solv-4) 溶媒



(Solv-5) 溶媒



(Solv-6) 溶媒



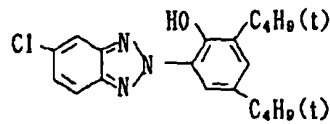
【0346】

【化80】

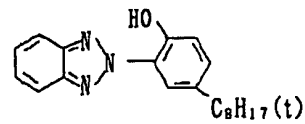


## (UV-1) 紫外線吸収剤

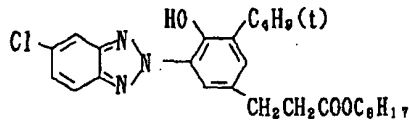
(1)



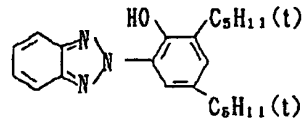
(2)



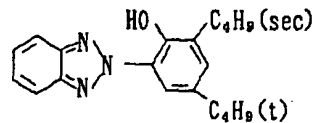
(3)



(4)



(5)



(1):(2):(3):(4):(5)=1:2:2:3:1 混合物 (重量比)

【0347】試料(400)に対してカプラー、発色現像主薬を表4に示したカプラー、発色現像主薬に等モルで置き換えた以外は試料(400)の作製と全く同様にして試料(401)～(405)を作製した。

【0348】上記のようにして作製した全試料に対し、富士フイルム株式会社製F7WH型感光計(光源の色温度3200°K)を使用してセンチメートル用3色30分解フィルターの階調露光を与えた。

\*【0349】露光後の試料を下記の処理液を用い、下記の処理工程にて処理を行った。

処理工程	温度	時間
現像	40° C	15秒
漂白定着	40° C	45秒
リンス	室温	45秒
アルカリ処理	室温	30秒

\* 【0350】

## (現像液)

水	800ml
リン酸カリウム	40g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	10g
KCl	5g
ヒドロキシエチリデン-1,1-ジスルホン酸(30%)	4ml
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン	1g
水を加えて	1000ml
pH(25° C/水酸化カリウムにて)	12.0

【0351】

## (漂白定着液)

水	600ml
チオ硫酸アンモニウム(700g/リットル)	93ml
亜硫酸アンモニウム	40ml
エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム	

55 g  
 エチレンジアミン四酢酸 2 g  
 硝酸 (67%) 30 g  
 水を加えて 1000 ml  
 pH (25°C/酢酸及びアンモニア水にて) 5.8

【0352】

(リンス液)

塩素化イソシアヌール酸ナトリウム 0.02 g  
 脱イオン水 (導電率 5  $\mu$ S/cm 以下) 1000 ml  
 pH 6.5

【0353】

(アルカリ処理液)

水 800 ml  
 炭酸カリウム 30 g  
 水を加えて 1000 ml  
 pH (25°C/硫酸にて) 10.0

【0354】処理後のサンプルの最大発色濃度部を赤色 \* 【0355】  
 光、緑色光、青色光にて測定した。結果を表4に示す。\* 【表4】

表4

試料No	イエロー カプラー	マゼンタ カプラー	シアン カプラー	発色現像主薬	イエロー D <sub>max</sub>	マゼンタ D <sub>max</sub>	シアン D <sub>max</sub>	備考
400	C-21	C-40	C-43	ExCD-1	0.24	0.32	0.29	比較例
401	"	"	"	(36)	1.48	1.32	1.40	本発明
402	"	"	"	(38)	1.40	1.40	1.38	"
403	"	C-47	C-41	ExCD-1	0.20	0.20	0.22	比較例
404	"	"	"	(1)	1.46	1.46	1.42	本発明
405	"	"	"	(3)	1.38	1.38	1.38	"

【0356】表4から明らかなように、重層感材の場合 30  
 にも実施例1に示した単層感材と同様の結果が得られ  
 た。

【0357】実施例3

(感光性ハロゲン化銀乳剤の調製方法)

【0358】感光性ハロゲン化銀乳剤(1)〔赤感乳剤  
 層用〕

良く攪拌しているゼラチン水溶液(水540 ml中にゼ  
 ラチン16 g、臭化カリウム0.24 g、塩化ナトリウ  
 ム1.6 gおよび化合物(a)24 mgを加えて55°C  
 に加温したもの)に表5の(1)液と(2)液を同時  
 に19分間等流量で添加した。5分後表5の(3)液と  
 (4)液を同時に24分間等流量で添加した。常法によ

り水洗、脱塩したのち、石灰処理オseinゼラチン1  
 7.6 gと化合物(b)56 mgを加えて、pH6.  
 2、pAgを7.7に調整し、リボ核酸分解物0.41  
 g、トリメチルチオ尿素1.02 mgを加え、60°C  
 で最適に化学増感した。この後、4-ヒドロキシ-6-  
 メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン0.18  
 g、増感色素(c)64 mg、臭化カリウム0.41 g  
 を順次加え、その後冷却した。このようにして、平均粒  
 子サイズ0.30  $\mu$ mの単分散立方体塩臭化銀乳剤59  
 0 gを得た。

【0359】

【表5】

表 5

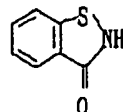
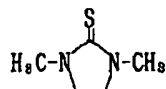
	(1) 液	(2) 液	(3) 液	(4) 液
AgNO <sub>3</sub>	24.0 g	—	56.0 g	—
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	50.0 mg	—	50.0 mg	—
KBr	—	10.9 g	—	35.3 g
NaCl	—	2.88 g	—	1.92 g
K <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	—	0.07 mg	—	—
完成量	水を加えて 130 ml	水を加えて 200 ml	水を加えて 130 ml	水を加えて 200 ml

【0360】

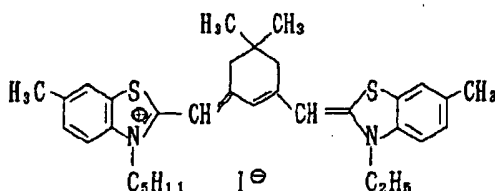
\* \* 【化81】

化合物(a)

化合物(b)



増感色素(c)



【0361】感光性ハロゲン化銀乳剤(2)〔緑感乳剤層用〕

良く攪拌しているゼラチン水溶液(水600mlにゼラチン20g、臭化カリウム0.30g、塩化ナトリウム2.0gおよび化合物(a)30mgを加えて、46°Cに加熱したもの)に表6の(1)液と(2)液を同時に10分間等流量で添加した。5分後さらに表6の(3)液と(4)液を同時に30分間等流量で添加した。また、(3)、(4)液の添加終了1分後に増感色素のメタノール溶液60ml(増感色素(d<sub>1</sub>)360mgと増感色素(d<sub>2</sub>)73.4mgを含む)を一括して添加した。常法により水洗、脱塩(沈降剤(e))を用※

※いてpH4.0で行った)した後、石灰処理オセインゼラチン22gを加えて、pHを6.0、pAgを7.6に調整し、チオ硫酸ナトリウム1.8mg、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン180mgを加え、60°Cで最適に化学増感した。次いでカブリ防止剤(f)90mg、防腐剤として化合物(b)70mgと化合物(g)3mlを加えた後冷却した。このようにして、平均粒子サイズ0.30μmの単分散立方体塩臭化銀乳剤635gを得た。

【0362】

〔表6〕

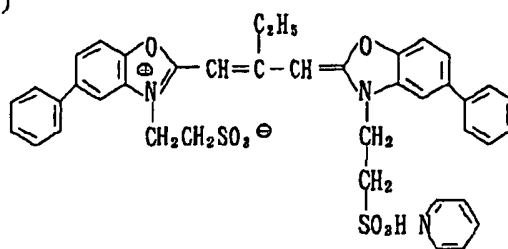
表 6

	(1) 液	(2) 液	(3) 液	(4) 液
AgNO <sub>3</sub>	10.0 g	—	90.0 g	—
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	60.0 mg	—	380 mg	—
KBr	—	3.50 g	—	57.1 g
NaCl	—	1.72 g	—	3.13 g
K <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	—	—	—	0.03 mg
完成量	水を加えて 126 ml	水を加えて 131 ml	水を加えて 280 ml	水を加えて 289 ml

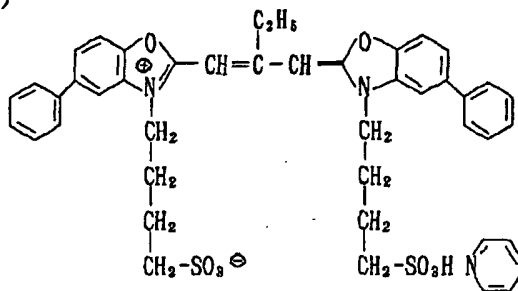
【0363】

【化82】

159

色素 (d<sub>1</sub>)

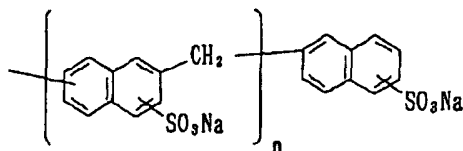
160

色素 (d<sub>2</sub>)

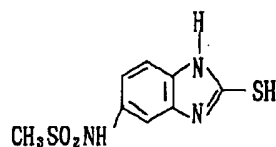
【0364】

\* \* 【化83】

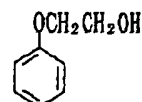
沈降剤(e)



カブリ防止剤(f)



化合物(g)



【0365】感光性ハロゲン化銀乳剤(3)〔青感乳剤層用〕

良く攪拌しているゼラチン水溶液(水584ml中にゼラチン31.6g、臭化カリウム2.5g、および化合物(a)13mgを加えて70℃に加温したもの)に表7の(2)液をまず添加開始し、10秒後に(1)液の添加を開始した。(1)、(2)液はこの後、30分間かけて添加した。(2)液添加終了後、5分後にさらに表7の(4)液を添加開始し、この10秒後に(3)液の添加を開始した。(3)液は27分50秒、(4)液は28分かけて添加した。常法により水洗、脱塩(沈\*

※降剤(e)を用いてpH3.9で行った。)した後、石灰処理オセインゼラチン24.6gと化合物(b)56mgを加えて、pHを6.1、pAgを8.5に調整し、チオ硫酸ナトリウム0.55mgを加え、65℃で最適に化学増感した。次いで増感色素(h)0.35g、カブリ防止剤(f)56mg、防腐剤として化合物(g)2.3mlを加えた後冷却した。このようにして、平均粒子サイズ0.55μmの単分散八面体臭化銀乳剤582gを得た。

【0366】

【表7】

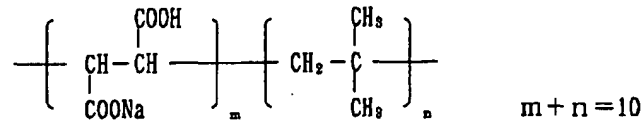
表7

	(1) 液	(2) 液	(3) 液	(4) 液
AgNO <sub>3</sub>	15.8 g	—	72.2 g	—
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	68.0 mg	—	308 mg	—
KBr	—	11.4 g	—	52.2 g
完成量	水を加えて 134 ml	水を加えて 134 ml	水を加えて 194 ml	水を加えて 195 ml

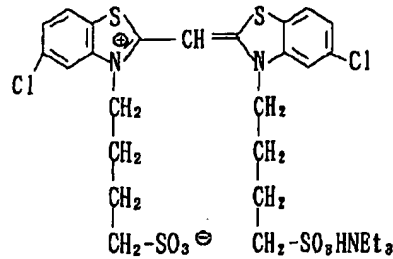
【0367】

\* \* 【化84】

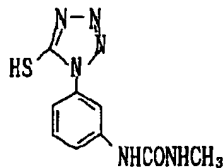
沈降剤(b)



増感色素(h)



カブリ防止剤(i)



【0368】ベンゾトリアゾール銀乳剤〔有機銀塩〕  
ゼラチン28gとベンゾトリアゾール13.2gを水3000mlに溶解した。この溶液を40℃に保ち攪拌した。この溶液に硝酸銀17gを水1000mlに溶かした液を2分間で加えた。このベンゾトリアゾール銀乳剤のpHを調整し、沈降させ、過剰の塩を除去した。その後、pHを6.30に合わせ、400gのベンゾトリアゾール銀乳剤を得た。

【0369】〈カブラーの乳化分散物の調製方法〉

【0370】表8に示す組成の油相成分、水相成分をそ

れぞれ溶解し、60℃の均一な溶液とする。油相成分と水相成分を合わせ、1lのステンレス容器中で、直径5cmのディスパーサーのついたディゾルバーにより、10000rpmで20分間分散した。これに、後加水として、表8に示す量の温水を加え、2000rpmで10分間混合した。このようにして、シアン、マゼンタ、イエロー3色のカブラーの乳化分散物を調製した。

【0371】

【表8】

表8

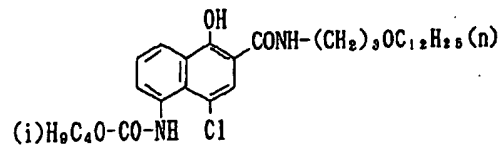
	シアン	マゼンタ	イエロー
シアンカプラー (C-43)	2.82 g	—	—
マゼンタカプラー (C-40)	—	3.20 g	—
イエローカプラー (C-21)	—	—	2.86 g
発色現像主薬 (ExCD-1)	2.40 g	2.40 g	2.40 g
カブリ防止剤 (5)	0.08 g	0.08 g	0.08 g
高沸点溶媒 (6)	4.08 g	4.85 g	3.83 g
酢酸エチル	24 ml	24 ml	24 ml
石灰処理ゼラチン	5.0 g	5.0 g	5.0 g
界面活性剤 (7)	0.40 g	0.40 g	0.40 g
水	75.0 ml	75.0 ml	75.0 ml
後加水	60.0 ml	60.0 ml	60.0 ml

【0372】

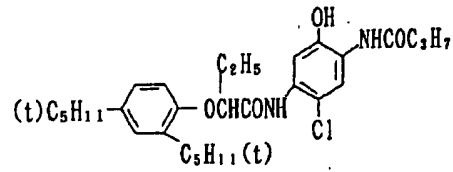
【化85】

165

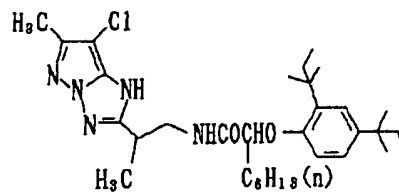
シアンカプラー (C-43)



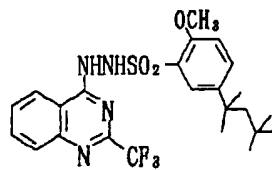
マゼンタカプラー (C-40)



イエローカプラー (C-21)

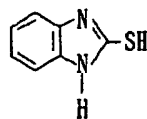


発色用還元剤 (ExCD-1)

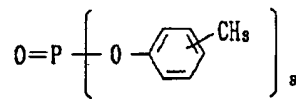


(欧州特許第545,491A1号記載の化合物)

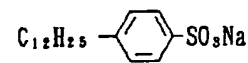
カブリ防止剤(5)



高沸点溶媒(6)



界面活性剤(7)



【0373】このようにして得られた素材を用いて、表 40 【0374】  
 9に示す多層構成の熱現像カラー感光材料501を作製 【表9】  
 した。

表9 感光材料501の構成

層 構 成	添 加 素 材	添加量 (mg/m <sup>2</sup> )
第6層 保護層	石灰処理ゼラチン マトリックス(シリカ) 界面活性剤(8) 界面活性剤(9) 塩基プレカーサー(10) 水溶性ポリマー(11)	1 9 4 0 2 0 0 0 5 0 0 0 3 0 0 0 1 4 0 0 1 2 0 0
第5層 イロ-発色層	石灰処理ゼラチン 感光性ハロゲン化銀乳剤 ベンゾトリアゾール銀乳剤 ベンゾエロンカブラー (C-21) 発色現像主薬 (ExCD-1) カブリ防止剤(5) 高沸点溶媒(6) 界面活性剤(7) 熱溶剤(12) 界面活性剤(9) 水溶性ポリマー(11)	2 0 0 0 1 2 5 0 0 0 0 0 5 7 0 0 4 8 0 0 1 6 0 0 7 7 4 0 8 0 0 0 1 4 0 0 7 0 0 0 4 0 0 0
第4層 中間層	石灰処理ゼラチン 界面活性剤(8) 界面活性剤(9) 塩基プレカーサー(10) 水溶性ポリマー(11)	9 7 0 0 5 0 0 0 3 0 0 0 1 4 0 0 6 0 0 0
第3層 マゼン発色層	石灰処理ゼラチン 感光性ハロゲン化銀乳剤 ベンゾトリアゾール銀乳剤 ベンゾエロンカブラー (C-40) 発色現像主薬 (ExCD-1) カブリ防止剤(5) 高沸点溶媒(6) 界面活性剤(7) 熱溶剤(12) 界面活性剤(9) 水溶性ポリマー(11)	1 0 0 0 6 2 5 0 1 5 0 0 3 3 0 0 2 4 0 0 8 0 0 0 4 9 0 0 4 0 0 0 7 0 0 0 3 5 0 0 2 0 0 0
第2層 中間層	石灰処理ゼラチン 界面活性剤(8) 界面活性剤(9) 塩基プレカーサー(10) 水溶性ポリマー(11)	9 7 0 0 5 0 0 0 3 0 0 0 1 4 0 0 6 0 0 0
第1層 シン 発色層	石灰処理ゼラチン 感光性ハロゲン化銀乳剤 ベンゾトリアゾール銀乳剤 ベンゾエロンカブラー (C-43) 発色現像主薬 (ExCD-1) カブリ防止剤(5) 高沸点溶媒(6) 界面活性剤(7) 熱溶剤(12) 界面活性剤(9) 水溶性ポリマー(11)	1 0 0 0 6 2 5 0 1 5 0 0 2 8 0 0 2 4 0 0 8 0 0 0 4 1 0 0 4 0 0 0 7 0 0 0 3 5 0 0 2 0 0 0

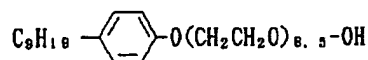
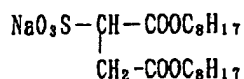
透明PETベース (102 μm)

【0375】

\* \* 【化86】

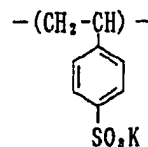
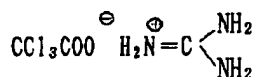
### 界面活性剂(8)

### 界面活性剂(9)



## 塩基プレカーサー(10)

### 水溶性ポリマー(11)



### 熱溶劑(12)

D-ソルビトール

【0376】次に表10に示す内容のとおり、発色現像主薬、およびカプラーを変更した以外は501とまったく同じ組成の感光材料502～522をそれぞれ作製した。これらのサンプルに、連続的に濃度の変化したB、G、Rのフィルターを通して、2000luxで1

秒間露光した。この露光済みの試料を140℃に加熱したヒートドラムにベース側を接触させる形で10秒間熱現像処理した。処理後ドラムから離すと、露光したフィルターに対応してシアン、マゼンタ、イエローのカラー画像が鮮明に得られた。処理直後にこのサンプルの最高



濃度部 (Dmax) と最低濃度部 (Dmin) を X-rite \* [0377]

濃測機で測定した結果を表11に示す。

\* [表10]

表10

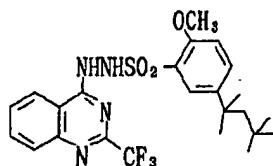
試料No.	シアン			マゼンタ			イエロー		
	カプラー	発色現像主薬	添加量	カプラー	発色現像主薬	添加量	カプラー	発色現像主薬	添加量
501 (比較例)	C-43	ExCD-1	1.0	C-40	ExCD-1	1.0	C-21	ExCD-1	1.0
502 ( " )	"	"	2.0	"	"	2.0	"	"	2.0
503 ( " )	C-41	"	1.0	C-47	"	1.0	"	"	1.0
504 ( " )	"	"	2.0	"	"	2.0	"	"	2.0
505 (本発明)	C-43	(57)	1.0	C-40	(57)	1.0	"	(57)	1.0
506 ( " )	"	(47)	1.0	"	(47)	1.0	"	(47)	1.0
507 ( " )	"	(38)	1.0	"	(38)	1.0	"	(38)	1.0
508 ( " )	"	(36)	1.0	"	(36)	1.0	"	(36)	1.0
509 ( " )	"	(36)	2.0	"	(36)	2.0	"	(36)	2.0
510 ( " )	"	(52)	1.0	"	(52)	1.0	"	(52)	1.0
511 ( " )	C-41	(14)	1.0	C-47	(14)	1.0	"	(14)	1.0
512 ( " )	"	(13)	1.0	"	(13)	1.0	"	(13)	1.0
513 ( " )	"	(3)	1.0	"	(3)	1.0	"	(3)	1.0
514 ( " )	"	(1)	1.0	"	(1)	1.0	"	(1)	1.0
515 ( " )	"	(1)	2.0	"	(1)	2.0	"	(1)	2.0
516 ( " )	"	(24)	1.0	"	(24)	1.0	"	(24)	1.0
517 (比較例)	C-41	ExCD-1	1.0	C-27	ExCD-1	1.0	C-2	ExCD-1	1.0
518 (本発明)	"	(71)	1.0	"	(71)	1.0	"	(71)	1.0
519 ( " )	"	(73)	1.0	"	(73)	1.0	"	(73)	1.0
520 (比較例)	C-43	ExCD-1	1.0	C-58	ExCD-1	1.0	C-77	ExCD-1	1.0
521 (本発明)	"	(36)	1.0	"	(36)	1.0	"	(36)	1.0
522 ( " )	"	(68)	1.0	"	(68)	1.0	"	(68)	1.0

添加量は感光材料501の各層の発色現像主薬に対するモル比で示した。

[0378]

※ ※ [化87]

ExCD-1

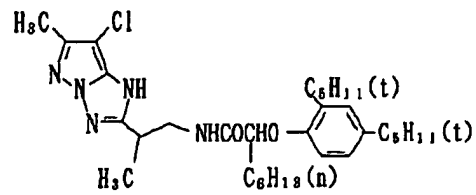


(欧州特許第545, 491A1号記載の化合物)

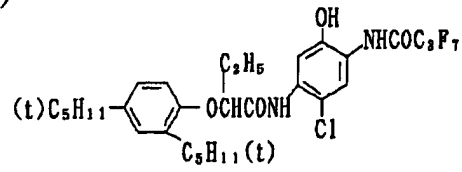
[0379]

[化88]

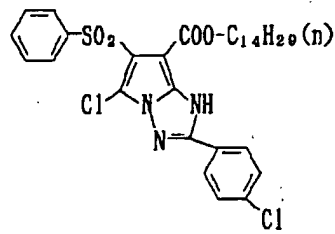
171  
(C-21)



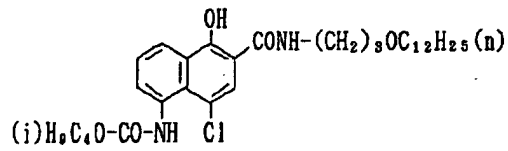
(C-40)



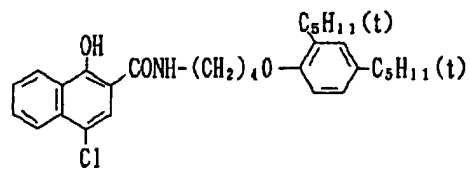
(C-47)



(C-43)

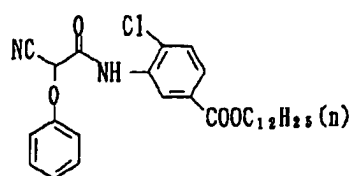


(C-41)



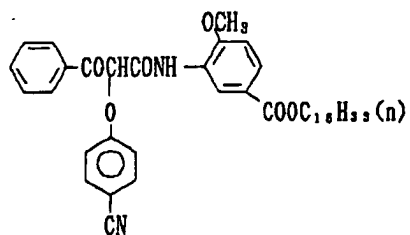
173

(C-2)

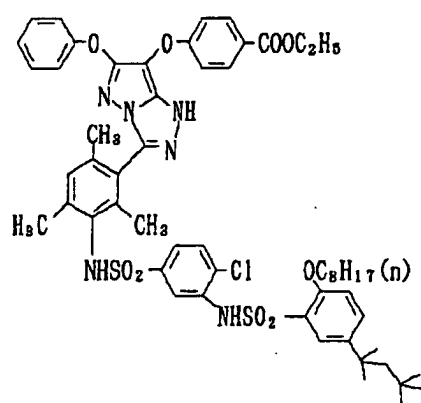


174

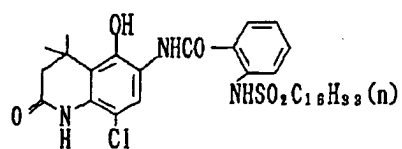
(C-77)



(C-27)



(C-56)



【0381】

【表11】

表11

試料No.	保 存 前					
	シ ア ン		マゼンタ		イエロー	
	Dmax	Dmin	Dmax	Dmin	Dmax	Dmin
501(比較例)	0.25	0.20	0.22	0.20	0.25	0.21
502(比較例)	0.26	0.22	0.23	0.21	0.30	0.21
503(比較例)	0.24	0.20	0.25	0.20	0.24	0.20
504(比較例)	0.28	0.21	0.28	0.24	0.27	0.21
505(本発明)	0.70	0.20	0.72	0.19	0.74	0.20
506(本発明)	1.20	0.21	1.14	0.37	1.16	0.77
507(本発明)	1.42	0.22	1.28	0.21	1.38	0.22
508(本発明)	1.45	0.20	1.32	0.20	1.49	0.20
509(本発明)	1.60	0.22	1.45	0.21	1.63	0.22
510(本発明)	0.48	0.20	0.49	0.20	0.50	0.21
511(本発明)	0.55	0.21	0.52	0.20	0.54	0.20
512(本発明)	0.88	0.22	0.75	0.21	0.93	0.20
513(本発明)	1.38	0.20	1.32	0.20	1.39	0.21
514(本発明)	1.42	0.22	1.38	0.21	1.50	0.20
515(本発明)	1.48	0.22	1.41	0.22	1.59	0.22
516(本発明)	0.49	0.24	0.41	0.21	0.48	0.20
517(比較例)	0.23	0.20	0.21	0.20	0.22	0.21
518(本発明)	1.61	0.23	1.52	0.23	1.62	0.24
519(本発明)	1.60	0.22	1.48	0.22	1.53	0.22
520(比較例)	0.26	0.22	0.23	0.20	0.23	0.20
521(本発明)	1.49	0.24	1.42	0.22	1.54	0.23
522(本発明)	1.53	0.22	1.43	0.21	1.60	0.21

【0382】表11の結果をまとめると、まず、比較例の発色現像主薬を用いた感光材料501～504では添加量を増やしてもディスクリミネーションに優れた画像は得られないのに対して、本発明の発色現像主薬を用いた感光材料505～516では、ディスクリミネーションに優れた画像が得られることがわかる。以上より本発明の効果は明らかである。

#### 【0383】実施例4

(水酸化亜鉛分散物の調整法)

【0384】一次粒子の粒子サイズが0.2 $\mu$ mの水酸化亜鉛の粉末31g、分散剤としてカルボキシメチルセ

ルロース1.6gおよびポリアクリル酸ソーダ0.4g、石灰処理オセインゼラチン8.5g、水158.5mlを混合し、この混合物をガラスビーズを用いたミルで1時間分散した。分散後、ガラスビーズを濾別し、水酸化亜鉛の分散物188gを得た。

【0385】このようにして得られた水酸化亜鉛の分散物を用い、表12に示す熱現像カラー感光材料601を作製した。

#### 【0386】

【表12】

表12 感光材料601の構成

層 構 成	添 加 素 材	添加量 (mg/m <sup>2</sup> )
第6層 保護層	石灰処理ゼラチン マツト剤 (シリカ) 界面活性剤(8) 界面活性剤(9) 水酸化亜鉛 水溶性ポリマー(11)	1840 200 50 300 600 120
第5層 110-発色層	石灰処理ゼラチン 青感性ハロゲン化銀乳剤 イエローカプラー (C-21) 発色現像主薬 (ExCD-1) カブリ防止剤(5) 高沸点溶媒(8) 界面活性剤(7) 水溶性ポリマー(11)	銀換算 2000 1250 570 480 16 774 80 40
第4層 中間層	石灰処理ゼラチン 界面活性剤(8) 界面活性剤(9) 水酸化亜鉛 水溶性ポリマー(11)	970 50 300 400 60
第3層 マゼンタ発色層	石灰処理ゼラチン 緑感性ハロゲン化銀乳剤 マゼンタカプラー (C-40) 発色現像主薬 (ExCD-1) カブリ防止剤(5) 高沸点溶媒(8) 界面活性剤(7) 水溶性ポリマー(11)	銀換算 1000 625 330 240 8 480 40 20
第2層 中間層	石灰処理ゼラチン 界面活性剤(8) 界面活性剤(9) 水酸化亜鉛 水溶性ポリマー(11)	970 50 300 400 80
第1層 シアン発色層	石灰処理ゼラチン 赤感性ハロゲン化銀乳剤 シアンカプラー (C-43) 発色現像主薬 (ExCD-1) カブリ防止剤(5) 高沸点溶媒(8) 界面活性剤(7) 水溶性ポリマー(11)	銀換算 1000 625 280 240 8 410 40 20
透明PETベース (102μm)		

【0387】次に、表13に示す内容のとおり、カプラー、発色現像主薬を変更した以外は601とまったく同様にして感光材料602～622を作製した。作成した感光材料を、富士フイルム社製FWH感光計（光源の色温度3200°K）を使用してセンシトメトリー用の連続的に濃度の変化したB、G、Rのフィルターを通して階調露光を与えた。露光した感材を、40℃に保温した水に2.5秒間浸した後、ローラーで絞り直ちに処理シートR401と膜面が接するように重ね合わせた。次いで、吸水した膜面の温度が80℃になるように温度調

節したヒートドラムを用い、30秒間加熱し処理シートを感光材料から引き剥がすと感光材料上に、露光したフィルターに対応してシアン、マゼンタ、イエローのカラー画像が鮮明に得られた。処理直後にこの試料の最高濃度部 (Dmax) と最低濃度部 (Dmin) の濃度をX-LITE濃度機で測定した結果を表14に示す。

【0388】使用した処理シートR401の構成を下表に示す。

【0389】

【表13】

表R4

層ナンバー	添 加 物	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )
第4層	酸処理ゼラチン	220
	水溶性ポリマー(1)	60
	水溶性ポリマー(2)	200
	添加剤(1)	80
	硫化パラジウム	3
	硝酸カリウム	12
	マット剤(1)	10
	アニオン界面活性剤(1)	7
	アニオン界面活性剤(2)	7
	両性界面活性剤(1)	10
第3層	石灰処理ゼラチン	240
	水溶性ポリマー(2)	24
	硬膜剤(1)	180
	アニオン界面活性剤(3)	9
第2層	石灰処理ゼラチン	2400
	水溶性ポリマー(2)	360
	水溶性ポリマー(3)	700
	水溶性ポリマー(4)	600
	高沸点溶媒(1)	2000
	添加剤(2)	20
	ヒダントインカリウム	260
	ピコリン酸グアニジン	2910
	キノリン酸カリウム	226
	キノリン酸ナトリウム	180
	アニオン界面活性剤(3)	24
第1層	ゼラチン	280
	水溶性ポリマー(1)	12
	アニオン界面活性剤(1)	14
	硬膜剤(1)	185
支持体 PET支持体A (厚み63μm)		

【0390】

\* \* 【表14】

表A 支持体Aの構成

層名称	組 成 物	重量 (mg/m <sup>2</sup> )
表面下塗り層	ゼラチン	100
ポリマー層	ポリエチレンテレフタレート	62500
裏面下塗り層	メチルメタクリレート-スチレン-2- エチルヘキシルアクリレート-メタク リル酸共重合体	1000
	PMMAラテックス (平均粒径12μ)	120
		63720

【0391】

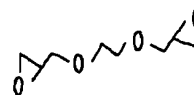
【0392】

【化90】

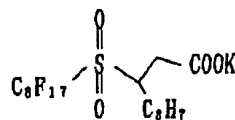
【化91】

水溶性ポリマー(1) κ-カラギナン  
 水溶性ポリマー(2) スミカゲルL5H (住友化学製) 40  
 水溶性ポリマー(3) デキストラン (分子量7万)  
 水溶性ポリマー(4) MPポリマーMP102 (クラレ製)

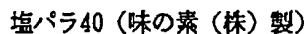
### 硬膜剂(1)



## アニオン界面活性剤(2)


$$\text{C}_{18}\text{H}_{27}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$$

### 高沸点溶媒(1)



SYLOID79 (富士デヴィソン製)

★ ★【表15】

試料No.	シ ア ン			マ ゼ ン タ			イ エ ロ ー		
	カブラー	発色現像主薬	添加量	カブラー	発色現像主薬	添加量	カブラー	発色現像主薬	添加量
601 (比較例)	C-43	ExCD-1	1.0	C-40	ExCD-1	1.0	C-21	ExCD-1	1.0
602 ( " )	"	"	2.0	"	"	2.0	"	"	2.0
603 ( " )	C-41	"	1.0	C-47	"	1.0	"	"	1.0
604 ( " )	"	"	2.0	"	"	2.0	"	"	2.0
605 (本発明)	C-43	(57)	1.0	C-40	(57)	1.0	"	(57)	1.0
606 ( " )	"	(47)	1.0	"	(47)	1.0	"	(47)	1.0
607 ( " )	"	(38)	1.0	"	(38)	1.0	"	(38)	1.0
608 ( " )	"	(36)	1.0	"	(36)	1.0	"	(36)	1.0
609 ( " )	"	(36)	2.0	"	(36)	2.0	"	(36)	2.0
610 ( " )	"	(52)	1.0	"	(52)	1.0	"	(52)	1.0
611 ( " )	C-41	(14)	1.0	C-47	(14)	1.0	"	(14)	1.0
612 ( " )	"	(13)	1.0	"	(13)	1.0	"	(13)	1.0
613 ( " )	"	(3)	1.0	"	(3)	1.0	"	(3)	1.0
614 ( " )	"	(1)	1.0	"	(1)	1.0	"	(1)	1.0
615 ( " )	"	(1)	2.0	"	(1)	2.0	"	(1)	2.0
616 ( " )	"	(24)	1.0	"	(24)	1.0	"	(24)	1.0
617 (比較例)	C-41	ExCD-1	1.0	C-27	ExCD-1	1.0	C-2	ExCD-1	1.0
618 (本発明)	"	(71)	1.0	"	(71)	1.0	"	(71)	1.0
619 ( " )	"	(73)	1.0	"	(73)	1.0	"	(73)	1.0
620 (比較例)	C-43	ExCD-1	1.0	C-56	ExCD-1	1.0	C-77	ExCD-1	1.0
621 (本発明)	"	(36)	1.0	"	(36)	1.0	"	(36)	1.0
622 ( " )	"	(68)	1.0	"	(68)	1.0	"	(68)	1.0

添加量は感光材料 601 の各層の発色現像主薬に対するモル比で示した。

50 【表 16】

表14

試料No.	保 存 前					
	シ ア ン		マゼンタ		イエロー	
	Dmax	Dmin	Dmax	Dmin	Dmax	Dmin
601(比較例)	0.22	0.20	0.26	0.21	0.31	0.23
602(比較例)	0.23	0.21	0.28	0.21	0.32	0.25
603(比較例)	0.22	0.20	0.26	0.22	0.28	0.22
604(比較例)	0.25	0.23	0.30	0.24	0.30	0.23
605(本発明)	0.64	0.20	0.55	0.20	0.62	0.26
606(本発明)	1.00	0.21	1.03	0.35	1.12	0.80
607(本発明)	1.32	0.22	1.28	0.21	1.35	0.25
608(本発明)	1.40	0.23	1.42	0.24	1.50	0.26
609(本発明)	1.48	0.22	1.47	0.25	1.52	0.29
610(本発明)	0.36	0.20	0.35	0.24	0.35	0.24
611(本発明)	0.46	0.21	0.55	0.24	0.44	0.23
612(本発明)	0.71	0.22	0.83	0.23	0.80	0.24
613(本発明)	1.42	0.22	1.30	0.27	1.44	0.21
614(本発明)	1.51	0.22	1.42	0.26	1.50	0.28
615(本発明)	1.55	0.22	1.50	0.28	1.58	0.30
616(本発明)	0.34	0.24	0.30	0.22	0.30	0.24
617(比較例)	0.25	0.23	0.27	0.24	0.29	0.24
618(本発明)	1.49	0.21	1.49	0.28	1.52	0.30
619(本発明)	1.38	0.23	1.41	0.26	1.50	0.28
620(比較例)	0.24	0.21	0.23	0.22	0.28	0.25
621(本発明)	1.57	0.25	1.48	0.24	1.48	0.24
622(本発明)	1.52	0.24	1.41	0.28	1.54	0.25

【0397】表14の結果をまとめると、実施例3と同様に、比較例の発色現象主薬を用いた感光材料601～604では、ディスクリミネーションに優れた画像が得られないのに対して、本発明の発色現象主薬を用いた感光材料605～616では、ディスクリミネーションに優れた画像が得られることがわかる。本実施例においても、発明の効果は明らかである。

#### 【0398】実施例5

実施例1の試料(100)に対して発色現象主薬を添加せず、カプラーを表15に示すカプラーに当モデル置き換えた以外は試料(100)とまったく同様にして、試料(700)～(702)を作製した。(塩臭化銀乳剤は試料(700)については実施例1で用いた塩臭化銀乳剤A、試料(701)については実施例1で用いた塩臭化銀B、試料(702)については実施例1で用いた塩臭化銀Cをそれぞれ使用した。)

(現像液)

水 800ml  
 リン酸カリウム 40g  
 ジナトリウム-N, N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン 10g  
 KCl 5g  
 ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジスルホン酸(30%)

#### \*【0399】富士フイルム株式会社製FWH型感光計

(光源の色温度3200°K)を使用して上記のように

30 作製した試料(700)に対してはセンチメートル用青色フィルターで、試料(701)に対してはセンチメートル用緑色フィルターで、試料(702)に対してはセンチメートル用赤色フィルターで階調露光を与えた。

【0400】露光後の各試料を下記の処理液を用い、下記の処理工程にて処理を行った。

処理工程	温度	時間
現像	40°C	45秒
漂白定着	40°C	45秒
40 リンス	室温	45秒
アルカリ処理	室温	30秒

【0401】

\*



【0402】

発色現像主薬(18) 4ml  
2g  
水を加えて 1000ml  
pH(25°C/水酸化カリウムにて) 12.0

(漂白定着液)

水 600ml  
チオ硫酸アンモニウム(700g/リットル) 93ml  
亜硫酸アンモニウム 40ml  
エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム 55g  
エチレンジアミン四酢酸 2g  
硝酸(67%) 30g  
水を加えて 1000ml  
pH(25°C/酢酸及びアンモニア水にて) 5.8

【0403】

(リンス液)

塩素化イソシアヌール酸ナトリウム 0.02g  
脱イオン水(導電率5 $\mu$ S/cm以下) 1000ml  
pH 6.5

【0404】

(アルカリ処理液)

水 800ml  
炭酸カリウム 30g  
水を加えて 1000ml  
pH(25°C/硫酸にて) 10.0

【0405】現像液中の発色現像主薬(18)を表15に示した発色現像主薬に当モルで置き換えた以外は上記処理とまったく同様にして、試料(700)～(702)の処理を行った。

【0406】

【表17】

表15

試料No.	カプラー	発色現像主薬
700	C-21	(18)
		(26)
		(40)
701	C-40	(18)
		(26)
		(40)
702	C-43	(18)
		(26)
		(40)

【0407】発色現像主薬(18)を含む処理液、(26)を含む処理液、(40)を含む処理液のすべての場合において、試料(700)についてはイエローの、試料(701)についてはマゼンタの、試料(702)についてはシアンの画像がそれぞれ像様に得られた。

【0408】実施例6

実施例1の試料(100)、(200)、(300)において、発色現像主薬(EXCD-1)の代りに、等モルの特開平2-310555号に記載の化合物3-42( $\sigma$ 値の和が0.80未満の化合物)、特開平5-165171号に記載の化合物(2)-6( $\sigma$ 値の和が0.80未満の化合物)で各々置き換えて同様にハロゲン化銀感光材料を作成した。この6種の感光材料を実施例1と同様に現像処理を行ない、最大発色濃度を測定したところいずれもDmax値は0.20に満たなかった。

【0409】実施例7

実施例3の感光材料501において、第1層、第3層、第5層の発色現像主薬(EXCD-1)の代りに、等モルの特開平2-310555号の化合物3-42、または特開平5-165171号の化合物(2)-6で各々置き換えて同様に熱現像カラー感光材料を作成した。この2種の感光材料を実施例3と同様に現像処理を行ない、シアンの、マゼンタ、イエローのDmax値およびDmin値を測定したところ、Dmin値は0.20程度であったがDmax値は0.25未満であった。

【0410】

【発明の効果】本発明の化合物を用いることによって、2当量カプラーを使用しても発色性良好な画像が得られる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	7/392		G 0 3 C	7/392 Z
	7/407			7/407
	8/40	5 0 5		8/40 5 0 5

(72)発明者 中村 幸一  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(72)発明者 幕田 俊之  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内